

N° D'ORDRE



ADEME



THESE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITE DE PARIS VII – Denis Diderot
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)
Spécialité : Chimie atmosphérique

Mise en place d'une mesure rapide
de la composition chimique de l'aérosol en zone urbaine :
étude en mégapoles

Thèse présentée par : **Odile d'ARGOUGES**

Soutenue le 6 novembre 2009 devant le jury composé de :

M. Gilles BERGAMETTI :	Président
M. Nikolaos MIHALOPOULOS :	Rapporteur
M. Jean-Luc JAFFREZO :	Rapporteur
M. Gilles AYZOZ :	Examineur
Mme. Hélène CACHIER :	Co-Directeur de thèse
M. Jean SCIARE :	Co-Directeur de thèse



Laboratoire des Sciences du Climat et de l'environnement



N° D'ORDRE



ADEME



THESE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITE DE PARIS VII – Denis Diderot
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)
Spécialité : Chimie atmosphérique

Mise en place d'une mesure rapide
de la composition chimique de l'aérosol en zone urbaine :
étude en mégapoles

Thèse présentée par : **Odile d'ARGOUGES**

Soutenue le 6 novembre 2009 devant le jury composé de :

M. Gilles BERGAMETTI :	Président
M. Nikolaos MIHALOPOULOS :	Rapporteur
M. Jean-Luc JAFFREZO :	Rapporteur
M. Gilles AYZOZ :	Examineur
Mme. Hélène CACHIER :	Co-Directeur de thèse
M. Jean SCIARE :	Co-Directeur de thèse



Laboratoire des Sciences du Climat et de l'environnement



*« Toutes les sciences ont leur chimère,
après laquelle elles courent, sans la pouvoir attraper ;
mais elles attrapent en chemin d'autres connaissances fort utiles. »*

Bernard le Bovier de Fontenelle (Dialogue des morts)

REMERCIEMENTS

Nombreux sont les gens qui se sont impliqués pour qu'aboutisse ce travail et cet espace est pour moi l'occasion de les en remercier. C'est un difficile exercice de mémoire, par avance je demande à ceux involontairement oubliés, de bien vouloir m'en excuser, et leur dédie ce merci particulier pour leur indulgence accordée...

À mes directeurs de Thèse (H. Cachier et J. Sciare), pour m'avoir accompagnée jusqu'au bout de ce projet. Pour tout cet univers que par vous j'ai découvert, car à mon arrivée force est de constater que pour moi l'atmosphère était un mystère. Dans la rédaction, au cours des missions, sur le terrain tout en haut ou par terre au labo vous m'avez beaucoup appris et je vous en remercie.

À tous ceux et celles qui sont intervenu pour que soit financé ce travail en particulier l'équipe de direction du LSCE et plus particulièrement M. Vautard et Mme Mazière, les Co-directeurs de ce travail de thèse Mme. Cachier et M. Sciare, ainsi que nombre d'industriels et d'extérieurs dont M. Gounand (CEA), Mme. Pareau (Ecole Centrale Paris), M. Jugie (IPEV), M. Lameloise (AIRPARIF), Mme. Puel (Total), Mme. Touaty (Renault).

Bien évidemment un merci pour les financeurs eux-mêmes ADEME et CEA sans lesquels je n'aurais jamais commencé cette aventure de trois années... Coté ADEME, je tiens à remercier plus particulièrement N. Poisson et S. Bouallala qui ont cru en ce travail et m'ont aidée à mieux cerner les enjeux concernés.

Aux membres de mon jury (G. Bergametti, N. Mihalopoulos, J.-L. Jaffrezo, G. Aymoz, H. Cachier, J. Sciare), pour avoir lu (ou relu) de part en part la totalité de ce mémoire. Pour avoir accepté de dialoguer, sur le travail de ces années, parce que :

*« Une réponse, c'est forcément le chemin qu'on a déjà parcouru.
Seules les questions peuvent montrer le chemin qu'il reste à faire »
J. Gaarder (Le petit frère tombé du ciel)*

Merci donc pour votre participation et toutes vos suggestions qui ouvre des chemins pour les doctorants de demain...

Aux membres de mon comité (J.P. Putaud, G. Bergametti) qui m'ont guidée dans ce travail de réflexion et d'appropriation de toutes ces expériences où il fallait trouver la cohérence. Merci pour le temps accordé à faire avancer ce projet. Note spéciale pour M. Putaud qui venait d'Italie pour discuter ici. S'il ne fut pas dans le jury il a grandement participé et je ne l'ai pas oublié.

Merci à tous les personnels des différentes entités cadre de ce projet : ADEME, CEA, LSCE, Ecole Doctorale ED129, Faculté de Paris VII. Pour votre patience et votre indulgence, pour m'avoir expliqué à qui m'adresser pour faire avancer ce complexe dossier...

À Mme. Cortijo et Mme. Hatté pour m'avoir accompagnée et écoutée lors de ces trois années. Merci du temps que vous passez à vous occuper des doctorant du laboratoire c'est une chance pour nous de vous avoir.

À Roro, Mac Gyver du Labo, pour les Baz baz réparés et les DD récupérés, la cloche vient de sonner il est l'heure d'y aller, mais pas sans t'avoir dit merci pour tout ce que tu m'as transmis.

Pour Cécile, il me faudrait tout un cahier pour la remercier de sa complicité. Les découragements et les bons moments les épuisements et les émerveillements tout y est passé au fil de ces années. Nous avons tout partagé et tout discuté et c'est une grande joie de dire cette fois nous y sommes arrivé en haut du sommet. Merci mille fois, d'avoir été là.

À Julie, je veux dire merci pour tous ces bouts de vie que nous avons partagés, entre clope et pause café, ou tout en surveillant les multiples instruments. A peine le temps d'apprécier, et te voila déjà envolée, vers d'autres cieux, que je te souhaite heureux. N'empêche que ces heures passées, ont pour moi couleur d'amitié. Merci donc pour tes rires et tes sourires

À Marie Hélène Pertuisot, pour ses bons plans restos, pour les heures passées à peser, filtrer et nettoyer, et croyez-moi ça en fait du boulot et des heures de labo. Nous avons des milliers de différences, mais dans la vie c'est une chance de pouvoir en parler sur le chemin, merci donc d'avoir croisé le mien.

À tous ceux que j'ai côtoyés au long de ces années et que je n'ai pas encore nommés... Sophie et Anaïs, Karine et Emilie, Olivier, Christina et Constantina, pour les mots échangés autour d'un café, ou dans les couloirs à la volée, pour ces instants d'échappée, sans aucun sujet imposé, qui étaient respiration entre deux expérimentations...

Dieudonné Louis Tambwé pour avoir su me montrer que ne jamais abandonner permet aux rêves de se réaliser et aux souhaits d'être exaucés. Merci pour cette grande amitié qui m'a aidée à avancer.

Mention spéciale à mes amis volontaires eux aussi partis dans ces terres qui furent d'assidus soutiens au long du chemin. Gwenn, Alan, Phil et Nolwenn, Olivia, Adélaïde et Jean Marie, Matthieu Anne et Vincent, Julie et Betty, José et Nicolas avec qui j'ai travaillé rajoutons-les quasi VCAT Fred et Pascal qui souvent à gif ont fait escale...

À tous mes amis que je ne peux citer ici venus de tous les horizons vous pourriez en dire long sur les à cotés de ces années de doctorat que vous avez partagées avec moi. Merci de vos et votre attention(s)...

À mes grands-mères. À celle encore sur terre, merci pour les séjours, sans doute toujours trop courts ! Au cours de ces trois années, vous avez toujours essayé de comprendre mon sujet j'admire tant de ténacité ! À celle au ciel depuis quelques années pour m'avoir inspiré une discrète présence malgré votre absence votre souvenir souvent me fit sourire.

Comment remercier suffisamment une maman ? Constamment en arrière-plan vous étiez pourtant toujours là au bon moment jamais je ne vous dirais assez la part que je vous dois si aujourd'hui je suis là. À mon collègue ingénieur pour les nombreuses heures que nous passâmes à discuter dehors ou autour de la cheminée de ces problèmes techniques qui vous font tourner bique si on ne peut les exprimer et un peu les partager merci simplement papa d'avoir cru en moi..

À mes deux sœurs qui me connaissez par cœur pour m'avoir entourée m'avoir fait rêver Catherine par ses photos Véronique par ses mots. Partager avec vous les bons moments les a démultipliés d'autant !

Au merveilleux Galopin qui croisa mon chemin, A celui qui chaque jour sur le sentier, près de moi choisit de marcher, pour tous ces petits riens qui font chanter demain et pour tes féériques idées, d'escapades ensoleillées. Je ne puis écrire là tout ce que je te dois, car il est des secrets qui ne peuvent qu'être murmurés... Mais pour la chaleur et la douceur que tu déposes dans mon cœur, un immense Merci se doit d'être écrit !

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	9
INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE I : Outils de caractérisation de la composition chimique de l'aérosol	23
I Méthodologies de mesure sur filtres	25
I.1 Prélèvements.....	25
I.1.a Choix des types de filtres	25
I.1.b Les systèmes de prélèvements.....	25
I.1.c Minimisation des artefacts, utilisation de denuders.....	29
I.1.d Stockage des filtres	30
I.2 Analyse chimique des aérosols au laboratoire	30
I.2.a Analyse ionique.....	30
I.2.b Analyse du Carbone Élémentaire (EC) et du Carbone Organique (OC)	34
I.2.c Analyse Carbone Organique Soluble (WSOC)	39
I.3 Limites des techniques sur filtre	41
II Méthodologies de mesure en ligne	42
II.1 Instrumentation intégrée	42
II.1.a Aerosol Mass Spectrometer (AMS)	42
II.1.b Aethalomètre.....	44
II.1.c EC-OC Sunset Field Analyzer	45
II.2 Instrumentation issue d'un couplage collecteur et analyseur.....	49
II.2.a Collecteurs	49
II.2.b Analyseurs	54
III Parc instrumental pour fermetures chimiques et optiques.....	57
III.1 Choix des instruments du parc instrumental.....	57
III.1.a PILS-IC.....	58
III.1.b PILS-TOC	58
III.1.c EC-OC Sunset Field Analyzer.....	58
III.2 Instruments de mesure du PM _{2.5} et des propriétés optiques	59
III.2.a TEOM-FDMS.....	59
III.2.b Compteur optique (Grimm)	61
III.2.c Néphélomètre.....	62
III.3 Exercices de fermeture	64
III.3.a De la Masse	64
III.3.b Des propriétés optiques	65
IV Conclusion	66
CHAPITRE II : Optimisation et qualification.....	67
I Optimisation des instruments.....	69
I.1 Instrument PILS-IC	69
I.1.a Choix et régulation des débits	69
I.1.b Protection de la pompe : assèchement du flux d'air.....	70
I.1.c Optimisation des programmes d'élution pour l'analyse IC	70
I.1.d Mise au point des protocoles de réalisation des blancs	70
I.2 Instrument PILS-TOC.....	71
I.2.a Optimisation du couplage du collecteur et de l'analyseur.....	71
I.2.b Optimisation du protocole de réalisation des blancs	72
I.2.c Choix des débits de l'oxydant et de l'acide	72
I.3 Instrument EC-OC Sunset Field Analyzer.....	74
I.3.a Blanc instrumental non dynamique	74
I.3.b Blanc instrumental dynamique.....	74

II Qualification des instruments de chimie rapide.....	75
//.1 Introduction à la qualification.....	75
II.1.a Rappel sur les notions d'erreurs et d'incertitudes	75
II.1.b Conditions d'application de la régression linéaire	77
//.2 Méthodologie de qualification et de validation des instruments.....	77
II.2.a Estimation de l'incertitude sur la mesure de chimie rapide	77
II.2.b Validation à partir de comparaisons avec d'autres techniques.....	77
//.3 Qualification et validation de la mesure ionique par PILS-IC,.....	78
II.3.a Identification des sources d'erreurs.....	78
II.3.b Incertitude sur la mesure ionique par PILS-IC	83
II.3.c Validation des mesures atmosphériques des ions par PILS-IC	87
//.4 Qualification et validation de la mesure du carbone organique soluble (WSOC) par PILS-TOC	92
II.4.a Identification des sources d'erreurs.....	92
II.4.b Incertitude sur la mesure de WSOC par PILS-TOC	94
II.4.c Validation des mesures atmosphériques de WSOC par PILS-TOC.....	96
//.5 Qualification et validation de la mesure EC-OC par « EC-OC Sunset Field Analyzer »	97
II.5.a Identification des sources d'erreurs.....	97
II.5.b Incertitude sur la mesure EC&OC par EC-OC Sunset Field Analyzer	104
II.5.c Validation des mesures de EC&OC par EC-OC Sunset Field Analyzer	109
III Conclusion	112
CHAPITRE III : Étude en mégapoles – Paris –.....	115
I Introduction	117
II Article.....	121
III Comparaison avec le modèle CHIMERE.....	134
IV Conclusion	136
CHAPITRE IV : Étude en mégapoles – Pékin –	137
I Introduction	139
II Article.....	145
CONCLUSION.....	167
BIBLIOGRAPHIE.....	171
ANNEXES.....	181

Liste des FIGURES

Figure 1 : Perte d'espérance de vie liée aux $PM_{2,5}$; Programme CAFE.	19
Figure 2 : Schéma de principe, filtration « manuelle » utilisée au LSCE.	26
Figure 3 : Schéma de principe, filtration « manuelle » utilisant le by-pass du TEOM.	27
Figure 4 : Photo du préleveur automatique PARTISOL PLUS®.	28
Figure 5 : Coupe interne du denuder URG (modèle 2000-30x150-3CSS).	29
Figure 6 : Photo du denuder COV Sunset Laboratory (OR, USA).	30
Figure 7 : Photo des chaînes d'analyse chromatographique cationique/anionique.	31
Figure 8 : Chromatogramme d'analyse cationique (filtre de Pékin, août 2007).	31
Figure 9 : Chromatogramme d'analyse anionique (filtre de Pékin, août 2007).	32
Figure 10 : Photo de l'instrument EC-OC Sunset de laboratoire (Sunset Laboratory).	36
Figure 11 : Schéma de principe de fonctionnement, instrument Sunset de laboratoire.	37
Figure 12 : Thermogramme d'une mesure EC-OC Sunset de laboratoire.	38
Figure 13 : Découpage d'un filtre pour les analyses de carbone.	39
Figure 14 : Photo de l'instrument TOC, du passeur et de la hotte pour l'extraction au LSCE.	40
Figure 15 : Schéma de principe de la mesure TOC du système Sievers utilisé au LSCE.	40
Figure 16 : Matrice de construction de la gamme des AMS.	42
Figure 17 : Composition chimique des aérosols dans les $PM_{2,5}$ et $PM_{0,8}$. Paris été	43
Figure 18 : Photos d'un Aethalomètre AE31 et du ruban de mesure.	44
Figure 19 : Photo de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer.	45
Figure 20 : Schéma de principe de la mesure par EC-OC Sunset Field Analyzer.	46
Figure 21 : Schéma de principe du PILS.	50
Figure 22 : Photo du collecteur PILS APPLIKON.	51
Figure 23 : Photo du collecteur PILS APPLIKON avec intégration réalisée par le LSCE.	52
Figure 24 : Pollution en WSOC induite par la tubulure des pompes péristaltiques.	52
Figure 25 : Photo du collecteur PILS de BMI.	53
Figure 26 : Gamme de chromatographes ioniques DIONEX compacts (ICS 1000-1500-2000).	54
Figure 27 : Schéma du montage pour mesures séquentielles ($PM_{2,5}$ & $PM_{0,25}$) PILS-IC.	58
Figure 28 : Photo du TEOM-FDMS.	59
Figure 29 : Schéma de fonctionnement du TEOM-FDMS.	60
Figure 30 : Photo du GRIMM (modèle 1.108).	61
Figure 31 : Photo du Néphélomètre M9003 d'ECOTECH.	63
Figure 32 : Comparaison masse TEOM-FDMS & masse reconstruite (chimie rapide).	65
Figure 33 : Comparaison σ_{sp} Néphélomètre & σ_{sp} reconstruit (chimie rapide).	66
Figure 34 : Schéma du T d'interface entre le PILS et l'analyseur TOC 900.	72
Figure 35 : Influence de la concentration en oxydant sur la mesure TOC.	73
Figure 36 : Erreurs et incertitudes.	75
Figure 37 : Chromatogrammes obtenus par mesure PILS-IC.	78
Figure 38 : Incertitude relative sur la mesure de sulfate, Campagne de Pékin août 2007.	84
Figure 39 : Incertitude relative en fonction de la concentration, exemple du sulfate.	85
Figure 40 : Variation des importances relatives des facteurs d'incertitudes, sulfate Pékin 2007.	86

Figure 41 : Influence des paramètres sur l'incertitude carrée, sulfate Pékin 2007.....	87
Figure 42 : Comparaison mesure filtre & mesure PISL-IC pour le sulfate.....	88
Figure 43 : Comparaison PILS-IC & AMS.	90
Figure 44 : Comparaison collecteurs BMI & APPLIKON, mesures cations forcées à zéro.....	91
Figure 45 : Stabilité de l'étalonnage.	93
Figure 46 : Comparaison méthode en ligne & méthode laboratoire.	93
Figure 47 : Incertitude relative en fonction de la concentration.	95
Figure 48 : Influence des paramètres sur l'incertitude carrée de la mesure TOC, Gif-sur-Yvette (2009).	95
Figure 49 : Comparaison filtre et mesures en ligne pour la mesure du WSOC.	96
Figure 50 : Thermogramme obtenu par mesure EC-OC Sunset Field Analyzer.....	97
Figure 51 : Relation diamètre de coupure aérodynamique - débit de prélèvement (cyclone pour EC-OC Sunset Field Analyzer).	99
Figure 52 : Granulométrie moyenne obtenue avec l'OPC Grimm, Pékin (août 2007).	100
Figure 53 : Influence de la pression et de la température sur le calcul de la constante de calibration (A).....	102
Figure 54 : Influence de la concentration réelle en gaz étalon sur le calcul de la constante de calibration (A).....	103
Figure 55 : Incertitudes sur les mesures OC en fonction des concentrations atmosphériques.....	107
Figure 56 : Incertitudes sur les mesures EC en fonction des concentrations atmosphériques.	109
Figure 57 : Programmes de températures des instruments laboratoire et terrain.	110
Figure 58 : Répétabilité de la mesure EC-OC Sunset de laboratoire, filtres avec deux punches (1.45 et 1 cm ²).	110
Figure 59 : Comparaison entre TC, OC et EC, EC-OC Sunset Field Analyzer et filtres.....	111
Figure 60 : Comparaison EC (µg/m ³), mesures optiques EC-OC Sunset Field Analyzer et Aethalomètre.	112
Figure 61 : Photo du LHVP.	117
Figure 62 : Situation du LHVP.....	118
Figure 63 : Photo des têtes systèmes de coupure PM _{2.5}	119
Figure 64 : Composition à Paris de la fraction d'aérosol d'origine continentale (A) et locale (B), Campagne de Paris mai-juin 2007.....	120
Figure 65 : Comparaison des mesures (TEOM/FDMS) et du modèle CHIMERE PM _{2.5} à Paris (printemps 2007), données non publiées.	134
Figure 66 : Comparaison mesures/modèle pour la fraction ionique (sulfate et nitrate d'ammonium) de l'aérosol fin..	135
Figure 67 : Comparaison des concentrations ioniques simulées de CHIMERE avec et sans émissions européennes....	135
Figure 68 : Températures mensuelles à Paris et Pékin (Source Météo France).	139
Figure 69 : Indice de Pollution de l'air, Pékin août 2007	139
Figure 70 : Rétro trajectoires (HYSPLIT, 500m, 48h) typiques des masses d'air « Nord » et « Sud, Sud-est » ; en été la situation II prédomine.	140
Figure 71 : Situation du site de prélèvement.	141
Figure 72 : Photo des lignes de prélèvement, toit de l'IAP.	141
Figure 73 : Composition relative de l'aérosol en cas de pollution et de « ciel clair ».	143
Figure 74 : Évolution de la visibilité lors du basculement de l'origine de la masse d'air ; Vue du stade olympique.....	144

Liste des TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs limites des PM, directive 2008/50/EC.	20
Tableau 2 : Météorologie de Paris et Pékin en août (Météo France) ; PM ₁₀ et PM _{2,5} annuels (Airparif, Guinot 2006). ...	21
Tableau 3: Caractéristiques techniques du Partisol Plus R&P.	28
Tableau 4 : Caractéristiques techniques IC-Cations.	32
Tableau 5 : Caractéristiques techniques IC-Anions.	33
Tableau 6 : Caractéristiques techniques du coulomètre Ströhlhein 702C.	35
Tableau 7 : Caractéristiques techniques de l'Aethalomètre « off-line » de laboratoire.	35
Tableau 8 : Programme théorique de température, instrument Sunset de laboratoire.	36
Tableau 9 : Caractéristiques techniques du EC-OC Sunset de laboratoire.	38
Tableau 10 : Caractéristiques techniques du TOC Sievers 900.	41
Tableau 11 : Caractéristiques techniques de l'Aethalomètre AE31.	45
Tableau 12 : Comparaison des mesures de blanc OC par EC-OC Sunset Field Analyzer.	47
Tableau 13 : Programme théorique de température du EC-OC Sunset Field Analyzer.	48
Tableau 14 : Caractéristiques techniques de la mesure EC-OC Sunset Field Analyzer.	48
Tableau 15 : Caractéristiques techniques de la mesure PILS-IC.	56
Tableau 16 : Caractéristiques techniques du PILS-TOC.	57
Tableau 17 : Caractéristiques techniques du TEOM-FDMS.	61
Tableau 18 : Caractéristiques techniques de l'OPC GRIMM.	62
Tableau 19 : Caractéristiques techniques des Néphélomètres.	64
Tableau 20 : Comparaison des types de régulation pour la stabilité du débit d'air.	69
Tableau 21 : Répétabilité de la mesure Anions (LSCE le 18/09/08).	82
Tableau 22 : Répétabilité de la mesure Cations (LSCE, le 10/10/08).	83
Tableau 23 : Incertitudes sur les paramètres communs à tous les ions (mesure PILS-IC).	84
Tableau 24 : Valeurs limites et asymptotes d'incertitudes, mesure PILS-IC, Pékin.	85
Tableau 25 : Récapitulatif des intercomparaisons PILS-IC & filtres.	88
Tableau 26 : Régressions données sulfate PILS-IC & AMS (5 min).	90
Tableau 27 : Récapitulatif comparaison PILS BMI & PILS APPLIKON.	91
Tableau 28 : Incertitudes relatives sur les paramètres de la mesure WSOC.	95
Tableau 29 : Programme de température des instruments d'analyse EC-OC.	101
Tableau 30 : Calcul de l'incertitude sur la mesure OC du EC-OC Sunset Field Analyzer.	106
Tableau 31 : Calcul de l'incertitude totale sur la mesure EC du EC-OC Sunset Field Analyzer.	108
Tableau 32 : Résultats de la comparaison EC-OC Sunset Field Analyzer et filtres.	111
Tableau 33 : Paramètres principaux contribuant à l'incertitude des instruments.	113
Tableau 34 : Instruments présents pour la campagne de Paris mai 2007.	118
Tableau 35 : Ensemble des instruments du LSCE déployés sur la campagne de Pékin.	142

Liste des ÉQUATIONS

Équation I : Relation entre visibilité et coefficient d'extinction.	62
Équation II : Reconstruction du coefficient de diffusion.	63
Équation III : Calcul du $PM_{2,5chimie}$	64
Équation IV : Reconstruction de $\sigma_{spchimie}$	65
Équation V : Calcul de l'incertitude sur une variable Y.	76
Équation VI : Calcul de la concentration d'un ion par PILS-IC.	78
Équation VII : Expression de la variation du diamètre de coupure, cyclone SC de BGL.....	79
Équation VIII : Calcul du D50 d'un cône d'impaction utilisé à un débit non nominal.	80
Équation IX : Calcul du carré de l'incertitude d'une concentration ionique par PILS-IC.	84
Équation X : Calcul du sulfate non marin par mesure PILS-IC.....	89
Équation XI : Calcul de la concentration atmosphérique du WSOC.	94
Équation XII : Calcul du carré de l'incertitude sur la mesure WSOC.	94
Équation XIII : Calcul du OC atmosphérique par EC-OC Sunset Field Analyzer.	98
Équation XIV : Calcul de la constante de calibration du Sunset Field.	98
Équation XV : Calcul du EC atmosphérique par EC-OC Sunset Field Analyzer.	98
Équation XVI : Expression de la correction générée par les variations de débit.	100
Équation XVII : Calcul de l'incertitude sur la mesure de carbone (méthode Sunset).	104
Équation XVIII : Expression de la constante de calibration (A), Pékin août 2007.....	104
Équation XIX : Expression du carré de l'incertitude de A.	104
Équation XX : Incertitude carrée de OC, mesure EC-OC Sunset Field Analyzer.	105

LISTE DES ACRONYMES

AMS :	Aerosol Mass Spectrometer
ASRS:	Anions Self Regenerating Suppressor
BC :	Black Carbon, dans ce document fait référence à la mesure optique
CSRS:	Cation Self Regenerating Suppressor
EC :	Elemental Carbon, dans ce document fait référence à la mesure thermo optique
FDMS :	Filter Dynamic Measurement System
IC :	Ion Chromatography
MSA :	Méthane Sulfonic Acid
NDIR :	NonDispersive Infrared Spectrophotometry
NIST:	National Institute of Standards and Technology
OC :	Organic Carbon
OPC :	Optical Particulate Counter
PILS :	Particulate Into Liquid Sampler
SES :	Sample Equilibration System
TC :	Total Carbon
TEOM :	Tapered Element Oscillation Microbalance
TOC :	Total Organic Carbon, par simplification nom donné également à l'analyseur qui permet la mesure de la matière organique soluble.
TOF:	Time Of Flight
WIOC:	Water Insoluble Organic Carbon
WMO :	World Meteorological Organization
WSOC :	Water Soluble Organic Carbon

INTRODUCTION

- Introduction-

Selon des chiffres récemment publiés (<http://www2.ademe.fr>), les Français sont 72 % à percevoir la pollution atmosphérique comme une réelle menace pour la santé, et 45 % d'entre eux déclarent en être directement victimes ou connaître dans leur entourage des personnes gênées par cette pollution. Depuis 1996, il existe en France un droit pour tous d'accéder à l'information sur la qualité de l'air qu'il respire et ses effets potentiels. Ce droit a été institué par la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE).

En France comme partout ailleurs, cette pollution est due aux gaz, mais aussi de façon significative aux aérosols qui ont pourtant encore un niveau de compréhension scientifique bas. En effet, la nécessité d'étudier à la fois la nature et la taille des particules rend l'échantillonnage et l'analyse de cette phase complexe. Récemment, les autorités sont pourtant devenues particulièrement attentives à cette composante et de nombreux travaux ont porté sur l'influence pour la santé humaine des aérosols et en particulier la fraction la plus fine. L'Environmental Protection Agency rapporte que plus de 150 études ont ainsi montré l'association existant entre niveaux d'exposition à l'aérosol fin, morbidité et mortalité. (EPA, janv 2009, <http://www.epa.gov/airscience/pdf/ca-factsheet-pmsize.pdf>).

Pour l'Europe, le programme Clean Air For Europe (CAFE) conclut que l'aérosol fin est en moyenne responsable d'une perte d'espérance de vie de huit mois, mais que cette mortalité supplémentaire présente une grande disparité géographique (Figure 1).

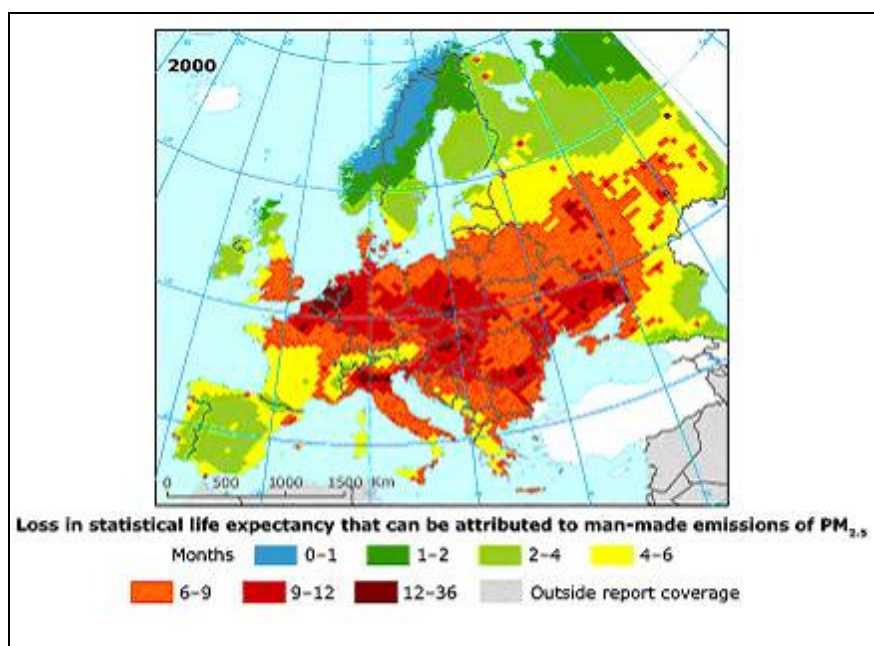


Figure 1 : Perte d'espérance de vie liée aux $PM_{2.5}$; Programme CAFE.

Il est intéressant de noter que les zones les plus touchées correspondent généralement aux grandes régions urbaines et aux espaces très fortement industrialisés.

L'enjeu est donc d'une part de mieux comprendre les effets possibles de ces aérosols sur notre santé au travers d'études multidisciplinaires (chimie de l'aérosol-biologie-médecine) et d'autre part de travailler à une meilleure déconvolution des sources d'aérosols fins afin de pouvoir mettre en place des programmes de réduction des émissions adéquats permettant de protéger les populations tout en préservant l'essor économique des régions concernées. Ces politiques doivent permettre aux actions menées d'être concertées à différentes échelles afin de limiter autant que possible l'impact humain sur la qualité de l'air.

- Introduction-

Dans ce cadre, de nombreuses directives voient le jour comme la directive européenne de 2008 ([DIRECTIVE 2008/50/EC](#)) qui vient de réglementer pour la première fois la fraction $PM_{2.5}$ avec une première valeur limite définie pour 2015, et un durcissement prévu pour 2020 (Tableau 1).

	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Année civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Depuis le 01/01/2005	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Au 01/01/2015
		20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au 01/01/2020 Révision prévue en 2013
Journée	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ A ne pas dépasser plus de 35 fois par ans depuis le 01/01/2005	

Tableau 1 : Valeurs limites des PM, directive 2008/50/EC.

Ces problèmes de pollution sont plus fortement sensibles en milieu urbain, notamment les immenses agglomérations nommées mégapoles qui apparaissent par regroupement d'une population mondiale en augmentation incessante. Généralement localisées dans des pays émergents ces vastes zones urbaines abritent fréquemment des industries à technologies vétustes, et les sources énergétiques y sont multiples (fioul, charbon, bois...). Particulièrement nombreuses à apparaître dans des régions comme l'Asie du Sud-Est, ces nouvelles mégapoles sont caractérisées par des pollutions particulières conséquentes à tel point que les aérosols deviennent bien souvent la source principale de pollution. Il est reconnu que ces mégapoles ont un impact climatique à toutes les échelles ([Butler et al 2009](#)). Elles représentent aussi des zones à « risque sanitaire » très important puisqu'un grand nombre de personnes y sont exposées de manière chronique à de fortes concentrations de polluants. Enfin, les dégradations parfois importantes de la visibilité causées par la pollution particulaire ont un impact économique au travers de la perception de « ville sale » qui en découle. L'étude de la chimie des aérosols dans ces mégapoles est donc une nécessité pour répondre aux enjeux environnementaux, sanitaires et économiques. Afin de comprendre toute la complexité engendrée par la diversité des sources conjuguée à la réactivité souvent importante des aérosols de ces mégapoles, des stratégies instrumentales originales et adaptées doivent donc être mises en place.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse qui vise à mettre en place un ensemble instrumental permettant d'appréhender en ligne la composition chimique de l'aérosol sur des pas de temps suffisamment courts pour en capturer la variabilité intrinsèque. L'objectif est à terme de créer un outil opérationnel de mesure des espèces majeures des aérosols sur des pas de temps courts dont les données doivent permettre de déconvoluer finement les sources d'aérosols et leurs transformations. Les informations ainsi obtenues, par leur résolution temporelle et la diversité des espèces mesurées, représentent en effet des éléments de réponse concernant les sources à prendre en compte lors des actions menées pour réduire le risque sanitaire. Dans le cadre de ce travail, des campagnes d'applications ont été menées sur le terrain afin d'évaluer le potentiel de l'ensemble instrumental et d'optimiser son évolution.

- Introduction-

Pour cette étude, deux villes contrastées ont été choisies : Paris et Pékin. Pékin en plein essor a commencé à réglementer activement les émissions pour la préparation des Jeux olympiques de 2008 ; tandis que Paris a des émissions essentiellement dominées par le trafic déjà fortement contrôlées depuis de nombreuses années. Le contraste entre les deux villes s'exprime donc en termes de sources et de météorologie (Tableau 2).

	Température (Max/Min) °C	Pluie (mm)	PM ₁₀ Annuel 2003-2004	PM _{2.5} Annuel 2003-2004
Paris	24.6/15.4	43	23 µg/m ³ (TEOM 50°C)	14 µg/m ³ (TEOM 50 °C)
Pékin	29.5/20.4	182	132 µg/m ³	64 µg/m ³

**Tableau 2 : Météorologie de Paris et Pékin en août (Météo France) ;
PM₁₀ et PM_{2.5} annuels (Airparif, Guinot 2006).**

Effectuer des campagnes de mesures dans ces deux environnements permet d'obtenir des jeux de données contrastés qui favorisent l'identification des sources de particules ainsi que leurs fluctuations, et de comprendre formation et transformations des aérosols. Le choix de ces deux environnements a permis de démontrer les capacités de l'ensemble instrumental construit à fournir des informations dans des milieux contrastés. Notons dès à présent que ces campagnes ont été de courtes durées (de l'ordre du mois) et que les résultats obtenus ne doivent pas être directement étendus à de plus grandes échelles de temps.

La présentation du travail objet de ce document est articulée en quatre chapitres. Le premier, rassemble les principales méthodes d'étude disponibles pour la mesure de la composition chimique de l'aérosol, en insistant particulièrement sur celle employée pour ce projet. Une première partie présente ainsi les mesures de laboratoire réalisées sur filtres, technologie traditionnellement employée pour l'étude de la chimie et qui ont servi de point de comparaison lors du travail de validation de l'ensemble instrumental objet de ce travail. La deuxième partie s'intéresse pour sa part aux techniques dites « en ligne », directement utilisables sur le terrain et parmi lesquelles se rangent les instruments qui composent l'ensemble instrumental présenté ici.

Le deuxième chapitre est entièrement dédié à l'ensemble instrumental de mesure de la chimie rapide des aérosols assemblé et mis au point lors de cette thèse. Il présente l'optimisation, la validation et la qualification réalisées pour aboutir à un ensemble instrumental opérationnel. Pour chacun des instruments, le travail technique de mise au point est détaillé ainsi que la méthodologie conduisant aux calculs d'incertitudes (dont une recherche systématique d'erreurs). Enfin, les résultats des comparaisons avec les méthodes de référence y sont également discutés.

Les deux derniers chapitres concernent le déploiement sur le terrain de cet ensemble instrumental de chimie rapide qui s'est étoffé pour les différentes expériences de Paris et de Pékin. Le chapitre de Paris s'articule autour d'un article qui présente les résultats obtenus lors d'une campagne de 20 jours réalisée au printemps 2007. Il montre l'apport possible des mesures de chimie rapide pour la déconvolution des sources locales et continentales. Il rapporte également les résultats obtenus en ce qui concerne la composition de l'aérosol et les transformations qu'il subit dans cette ville. Un complément à cet article rassemble les premières comparaisons effectuées entre les mesures et le modèle CHIMERE. Le chapitre de Pékin est pour sa part constitué d'un article exposant les premiers résultats tirés de la campagne d'un mois réalisée en Août 2007. Il illustre l'intérêt des mesures de chimie rapide dans ce type de mégapole et les informations que cette technique a permis d'obtenir pour la déconvolution des sources et la connaissance de la formation et des transformations de l'aérosol en situation complexe.

CHAPITRE I : Outils de caractérisation de la composition chimique de l'aérosol

Ce chapitre présente les instruments de laboratoire et de terrain permettant la mesure de la composition chimique de la fraction $PM_{2.5}$ de l'aérosol. Nous nous sommes particulièrement intéressés à cette fraction en raison de son origine essentiellement anthropique et de ses effets, aujourd'hui reconnus, sur le climat et la santé. La dernière partie de ce chapitre explicite les motivations qui nous ont guidés dans nos choix instrumentaux.

I Méthodologies de mesure sur filtres

L'échantillonnage sur filtre est la méthodologie normalisée et de référence, pour les réseaux de qualité de l'air à travers le monde. Peu onéreux et facile à mettre en œuvre, il présente en outre l'avantage d'offrir une large gamme de débits de prélèvements permettant de l'adapter à l'environnement étudié, par exemple en concentrant fortement l'aérosol pour l'étude de composés à l'état de traces. Cette méthode de prélèvement est compatible avec un vaste éventail de techniques d'analyse de la composition chimique de l'aérosol. Autre point fort, elle offre la possibilité de réaliser ces analyses chimiques par classes de taille par l'utilisation d'impacteurs en cascade. Il existe deux méthodes de prélèvements sur filtres : l'impaction et la filtration. À l'heure actuelle, les normes sur l'échantillonnage des aérosols fins ($<2.5 \mu m$) sont basées exclusivement sur des systèmes de filtration (haut/bas débit). Nous avons donc choisi ces systèmes de filtration normés pour qualifier nos instruments en ligne de chimie de terrain, ils sont présentés ci-dessous.

I.1 Prélèvements

I.1.a Choix des types de filtres

Il existe sur le marché un grand nombre de filtres aux propriétés différentes. Le choix du type de filtre est orienté par l'adéquation entre les propriétés intrinsèques du filtre (matière, épaisseur, porosité), la fraction de l'aérosol que l'on souhaite analyser (ions, carbone...) et la technique d'analyse retenue. Pour la mesure des ions, nous avons utilisé des filtres en polycarbonate (Nucleopore AOX 47 mm de diamètre ; $0.4 \mu m$ de porosité) en raison de la très faible teneur en espèces ioniques des filtres vierges ainsi que de leur très faible affinité avec les gaz atmosphériques (vapeur d'eau, composés organiques volatils...) ce qui diminue d'autant les artefacts liés à l'adsorption de ces gaz. Pour l'analyse du carbone, nous avons utilisé des filtres quartz à matrice réfractaire seuls capables de résister aux températures atteintes lors des mesures thermiques ou thermo-optiques du carbone particulaire.

Avant utilisation, ces filtres quartz sont placés dans un four à $480^\circ C$ pendant 48 h afin d'abaisser la teneur en carbone des filtres vierges. Ces filtres brûlés sont stockés par lots de 50 dans des boîtes protégées par de l'aluminium jusqu'à emploi.

I.1.b Les systèmes de prélèvements

Trois types de prélèvements par filtration ont été utilisés durant cette thèse :

- ✓ un système de filtration « manuelle » développé au laboratoire ;
- ✓ un système de filtration « manuelle » utilisant la ligne « by-pass » du TEOM ;
- ✓ un système « automatique » et normalisé : le PARTISOL PLUS®.

Ces trois systèmes sont présentés succinctement ci-dessous.

➤ Filtration « manuelle »

Ce système comprend (Figure 2) :

- ✓ une tête de coupure cyclonique afin d'échantillonner sélectivement l'aérosol fin ;
- ✓ des dénuders pour piéger les gaz susceptibles d'interagir avec le filtre ;
- ✓ un porte-filtre « en ligne » ;
- ✓ une pompe munie d'une régulation passive du débit (orifice critique ou vanne de régulation) permettant d'obtenir le débit demandé par la tête de coupure ;
- ✓ un compteur volumétrique d'air.

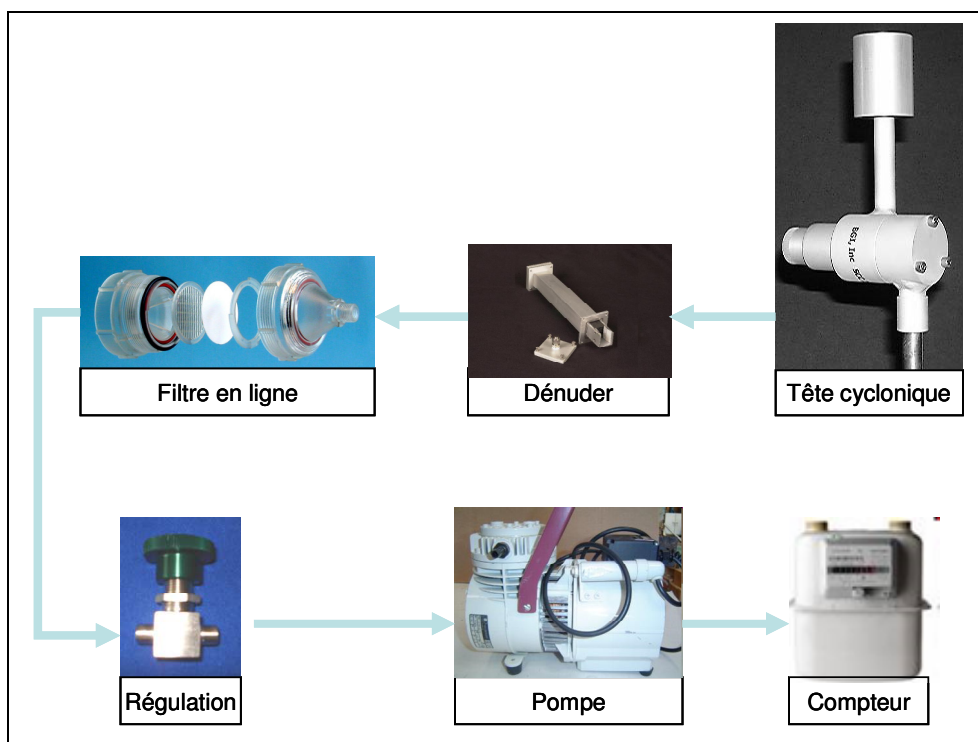


Figure 2 : Schéma de principe, filtration « manuelle » utilisée au LSCE.

Tous ces éléments sont robustes et facilement transportables. Ainsi le système est-il facilement adaptable à des conditions de terrain parfois difficiles. Le coût d'un tel système est environ 5 à 7 fois inférieur à un système de prélèvement normalisé. En revanche, il ne possède pas de contrôle dynamique du débit d'air. Ce type d'échantillonnage des filtres est dit « manuel », car il nécessite l'intervention d'un opérateur pour effectuer des prélèvements séquentiels de filtres.

➤ Filtration « manuelle » utilisant la ligne « by-pass » du TEOM

Cet équipement est rapporté dans le schéma ci-dessous (Figure 3), il comprend :

- ✓ la tête de coupure de l'instrument TEOM, fonctionnant à 16.66 L/min ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) ;
- ✓ la ligne by-pass de l'instrument TEOM fonctionnant à 13.66 L/min ;
- ✓ le porte-filtre en ligne ;
- ✓ l'unité de contrôle du TEOM (dont un débitmètre massique dynamique) ;
- ✓ la pompe.

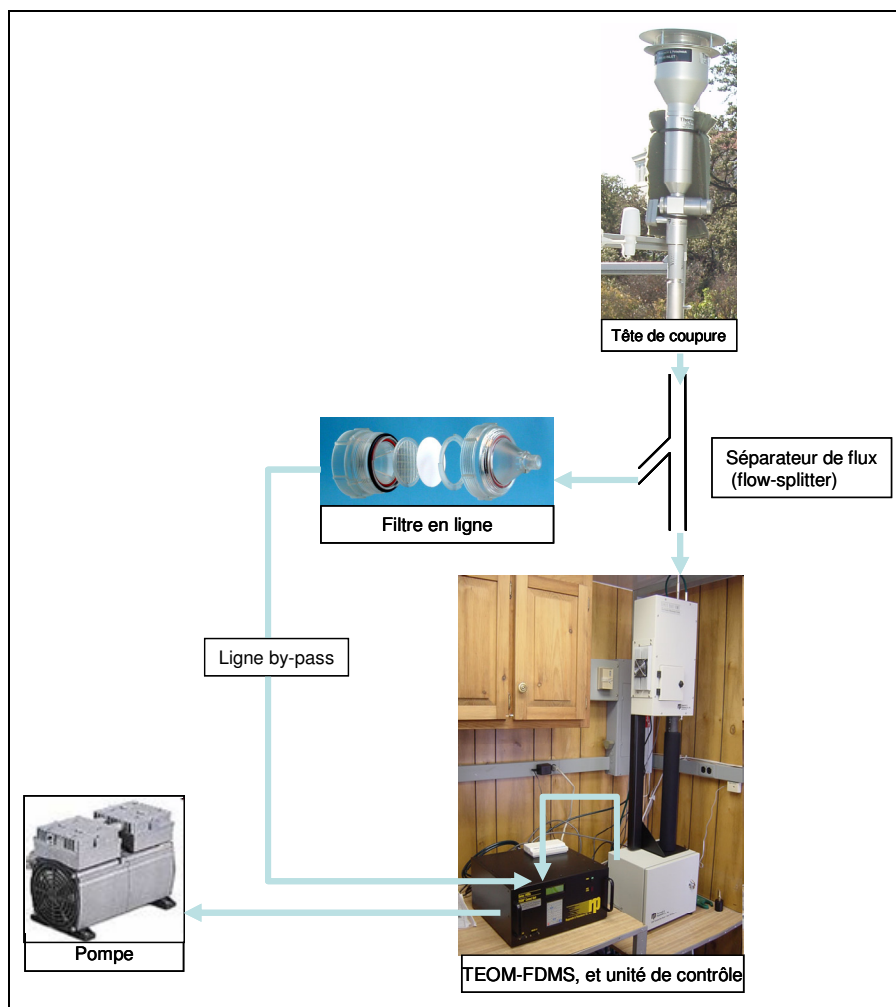


Figure 3 : Schéma de principe, filtration « manuelle » utilisant le by-pass du TEOM.

En dehors du porte-filtre, les autres éléments de ce dispositif de prélèvement appartiennent à l'instrument TEOM-FDMS décrit plus loin dans le texte. L'avantage de ce système par rapport au précédent est qu'il permet un contrôle dynamique du débit à 13.66 L/min, maintenant ce débit quelque soit l'évolution de la perte de charge du système (c.-à-d. augmentation de la charge d'aérosols sur le filtre du by-pass). Comme précédemment, cet échantillonnage est dit « manuel », car il nécessite aussi l'intervention d'un opérateur pour effectuer des prélèvements séquentiels de filtres.

➤ Filtration « automatique » – Partisol Plus®

Le système utilisé (Figure 4) est l'instrument PARTISOL PLUS® (Rupprecht & Patashnik). L'aérosol est prélevé selon un programme préétabli par l'utilisateur qui spécifie à la fois les temps de prélèvements et les changements de filtres ainsi que le débit de fonctionnement. Tous les paramètres principaux (débits, température...) sont enregistrés permettant un suivi précis de l'historique de chacun des filtres. L'instrument est prévu pour travailler en PM_{10} , $PM_{2.5}$, ou PM_1 (après ajout d'un insert cyclonique). Les inserts cycloniques $PM_{2.5}$ sont des modèles SCC (Sharp Cut Cyclone) de la société BGI et commercialisés par la société R & P pour ses systèmes PARTISOL® et TEOM®. Les cassettes de l'instrument peuvent recevoir tout type de filtre d'un diamètre de 47 mm. Cassettes et programmation permettent à ce système de prélèvement d'avoir une autonomie importante.



Figure 4 : Photo du préleveur automatique PARTISOL PLUS®.

Les principales caractéristiques de fonctionnement de ce type de préleveur sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3) :

Système	Filtration
Modèle	R & P Partisol Modèle 2025
Configuration	Tête de coupure 2.5 μm (SCC) à 16.66 L/min
Plage de débit	5-18 L/min
Plage de température	-25 °C/+ 50 °C
Capacité	16 filtres
Régulation du débit	$\pm 1 \%$

Tableau 3: Caractéristiques techniques du Partisol Plus R&P.

I.1.c Minimisation des artefacts, utilisation de denuders

Ce type d'échantillonnage sur filtre est connu pour présenter de nombreux artefacts : adsorption de composés gazeux (SO_2 , COV, NH_3 ...), désorption de composés semi-volatils (Chlorures et nitrates d'ammonium), réactions en surface du filtre... (voir par exemple : [Turpin et al., 2000](#) ; [Schaap et al., 2004](#)). Ces artefacts sont en général très difficiles à quantifier précisément et le choix des matériaux des filtres ne suffit pas à les éviter. Cependant, les artefacts positifs liés à l'adsorption de gaz sur le filtre peuvent être très fortement limités en utilisant en amont des systèmes dits « denuders » qui piègent les gaz susceptibles d'être piégés par la matrice des filtres. Selon les espèces que l'on souhaite analyser, il existe plusieurs types de denuders.

➤ Denuders pour la mesure ionique

Pour la mesure des ions, le système comprend généralement deux denuders : le premier est imprégné d'un revêtement basique à base de carbonate de sodium qui va permettre de piéger quantitativement les gaz acides (SO_2 , HNO_3 , HCl) ; le deuxième est imprégné d'un revêtement d'acide citrique qui va permettre de piéger quantitativement les gaz basiques (NH_3). Ces revêtements sont régulièrement renouvelés (quelques heures à quelques jours selon les conditions). Les denuders utilisés au LSCE sont des denuders multicanaux URG (Figure 5, modèle URG-2000-30x150-3CSS). L'usage de canaux multiples permet d'augmenter la surface utile et donc l'efficacité du denuder. Le constructeur de ces denuders (URG) donne, dans sa fiche technique ([URG-fiche technique](#)), des efficacités de piégeage supérieures à 99 % pour des débits de $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Une étude menée par [Fitz et al. \(2002\)](#), montre que l'efficacité de ces systèmes reste supérieure à 80 % même pour de fortes concentrations en HNO_3 (50 ppb) et des temps de fonctionnement de 5 jours.

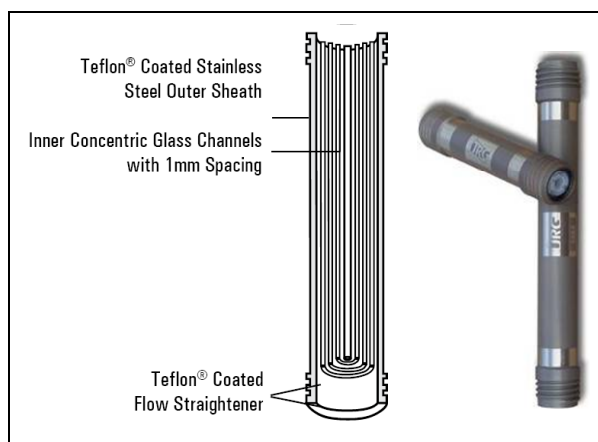


Figure 5 : Coupe interne du denuder URG (modèle 2000-30x150-3CSS).

➤ Denuders pour la mesure du carbone organique (total et soluble)

Pour la mesure de du carbone organique (total-OC ou soluble-WSOC), le système comprend un seul denuder qui piège les composés organiques volatils (COV). Nous avons fait le choix d'utiliser pour toutes nos études celui proposé par la société Sunset Laboratory sur son instrument EC-OC Sunset Field Analyzer (Figure 6). Ce denuder, à base de feuilles imprégnées de charbon actif, piège les COV susceptibles de s'adsorber sur les filtres. Il a été décrit pour la première fois par [Eatough et al.](#) en 1993. Son efficacité dépend à la fois des concentrations ambiantes de COV et du vieillissement des feuilles de charbon actif. La société Sunset Laboratory recommande le changement mensuel de ces feuilles, mais une étude réalisée à Los Angeles ([Arhami et al., 2006](#)) ne montre aucune différence significative d'efficacité entre un denuder en service depuis deux mois (débit 8 L/min) et un denuder neuf.



Figure 6 : Photo du denuder COV Sunset Laboratory (OR, USA).

I.1.d Stockage des filtres

Les filtres échantillonnés sur le terrain, sont individuellement placés dans des boîtes de pétri sur lesquelles sont rapportées les informations nécessaires à leur identification (la campagne à laquelle appartient le filtre, le jour et les heures de prélèvement, la coupure utilisée...). Ainsi référencés, ils sont soigneusement emballés par lots et placés à -18 °C en attendant leur analyse au laboratoire.

I.2 Analyse chimique des aérosols au laboratoire

Le laboratoire est équipé d'un important parc analytique permettant l'analyse des composantes chimiques majeures (ions, carbone organique et carbone élémentaire ainsi que carbone organique soluble) des aérosols fins prélevés sur filtres lors des campagnes de terrain. Les différentes techniques donnant accès à cette composition en sont ici présentées.

I.2.a Analyse ionique

➤ Protocole d'extraction

Le protocole utilisé permet de mettre en solution plus de 95 % des ions majeurs. Seul le calcium, contenu majoritairement dans la matière terrigène, donc plus difficile à extraire, ne l'est qu'avec un rendement légèrement supérieur à 90 % ([Favez 2008](#)). Le filtre (ou une portion du filtre) est placé dans une fiole en plastique emplies d'un volume connu (généralement 10 ou 15 mL) d'eau ultra pure de résistivité 18.2 MΩ.cm (à 25 °C). L'ensemble est placé pendant 45 minutes aux ultrasons. Les filtres sont ensuite retirés, et l'échantillon est chloroformé (50 µL) pour éviter la prolifération bactérienne. Au besoin, il sera stocké à 4 °C (au maximum quelques jours) avant analyse sur les chaînes chromatographiques (Figure 7).



Figure 7 : Photo des chaînes d'analyse chromatographique cationique/anionique.

➤ Analyse cationique

L'analyse cationique est réalisée par chromatographie ionique sur un instrument de marque DIONEX (modèle DX600) équipé d'un passeur d'échantillons automatique (AS40). Les flacons utilisés dans ce passeur ont un volume de 1.5 mL et sont en matière plastique afin de minimiser autant que possible l'adsorption des cations sur les parois. Ils sont équipés d'un fritté qui permet la filtration automatique de l'échantillon avant son injection dans l'instrument de chromatographie. Avant l'injection dans la colonne, tous les circuits (passeur, et boucle) sont rincés avec l'échantillon. Pour la plupart des échantillons de ce travail, l'ensemble précolonne/colonne utilisé est CG12/CS12 en 4 mm de diamètre qui permet une bonne séparation des ions majeurs : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . L'éluant utilisé est le MSA généré par un système automatique (EG40). Nous travaillons à des débits de 1 mL/min en mode isocratique avec une concentration de MSA à 20 mM et pour une boucle d'échantillonnage de 75 μL . Le détecteur est de type conductimétrique (CD20). L'instrument est équipé d'un système de suppression type CSRS (Cation Self Regenerating Suppressor) permettant d'éliminer les ions de l'éluant avant la détection conductimétrique. Un chromatogramme type obtenu pour un filtre de la campagne de Pékin (août 2007) est présenté sur la Figure 8.

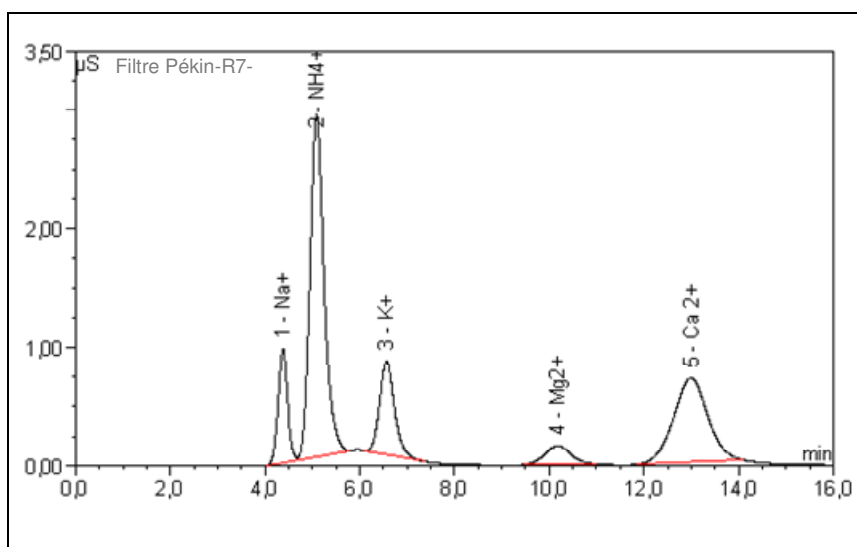


Figure 8 : Chromatogramme d'analyse cationique (filtre de Pékin, août 2007).

-Outils de caractérisation de la composition chimique de l'aérosol-

Les principales caractéristiques techniques du système de chromatographie cationique sont rapportées Tableau 4 :

Système	Chromatographie ionique/CATIONS
Modèle	Chromatographes DIONEX (DX600) comprenant : Pompe à gradient (GP50) Conductimètre (CD20) Générateur d'éluant (EG40)/MSA Passeur d'échantillon (AS0)
Configuration	Colonne (CS12) + précolonne (CG12) en 4 mm de diamètre
Supprimeur	CSRS
Boucle	75 µl
Limite de détection	Environ 1 ppb
Incertitude	< 5 %
Espèces analysées	Sodium, Ammonium, Potassium, Magnésium, Calcium
Sensibilité	0.1 ppb
Temps d'analyse	16 minutes

Tableau 4 : Caractéristiques techniques IC-Cations.

➤ Analyse anionique

L'analyse anionique est faite sur un système DIONEX modèle DX600, avec détection conductimétrique (CD20), pompe à gradient (GP50) et générateur d'éluant (EG40). Le passeur est un AS50 dont les vials, de contenance 2 mL sont en verre. Ces vials ne sont pas équipés de fritté, ce qui nécessite une filtration préalable de l'échantillon. Comme pour l'analyse cationique, la tubulure de l'instrument est rincée avec de l'échantillon préalablement à son injection. Les précolonnes et colonnes utilisées sont respectivement une AG11 et une AS11 en 4 mm de diamètre et le supprimeur est de type ASRS (Anion Self Regenerating Suppressor). L'analyse chromatographique est effectuée avec un éluant de potasse (KOH) en mode gradient à un débit voisin de 2 ml/min et la boucle utilisée est de 300 µL afin de pouvoir détecter les molécules organiques légères. Cette configuration permet la détection de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , et de certaines molécules organiques légères (MSA, propionate, oxalate...). Un chromatogramme type, obtenu sur la campagne de Pékin, est présenté Figure 9 ci-dessous :

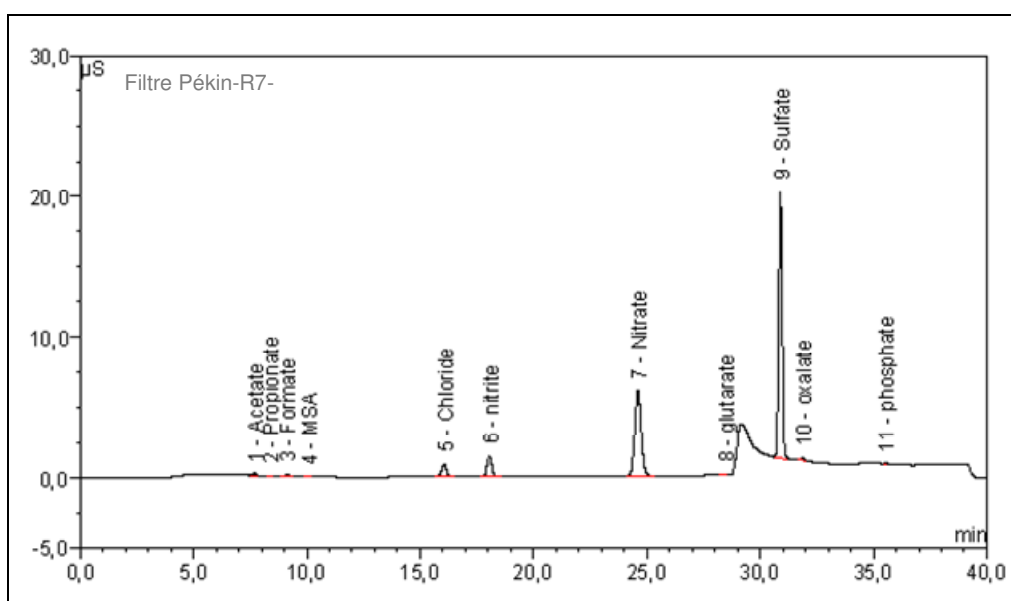


Figure 9 : Chromatogramme d'analyse anionique (filtre de Pékin, août 2007).

Enfin, les caractéristiques techniques de la chaîne anionique sont rassemblées Tableau 5.

Système	Chromatographie ionique/ANIONS
Modèle	Chromatographe DIONEX (DX600) comprenant: Pompe à gradient (GP50) Conductimètre (CD20) Générateur d'éluant (EG40)/KOH Autosampler (AS50)
Configuration	Colonne (AS11) + précolonne (AG11) en 4 mm de diamètre
Suppresseur	ASRS
Boucle	300 µl
Limite de détection	Environ 1 ppb
Incertitude	< 5 %
Espèces analysées	Acétate, Formate, Propionate, Méthane-sulfonate, Glutarate, Succinate, Oxalate, Chlore, nitrate, sulfate, phosphate
Sensibilité	0.1 ppb
Temps d'analyse	40 minutes

Tableau 5 : Caractéristiques techniques IC-Anions.

➤ Étalonnage et contrôle qualité

Pour chacune des séquences d'analyse, une gamme d'étalonnage est réalisée. Les solutions étalon sont classiquement préparées par pesées de différents sels de grande pureté, puis dilutions successives. Au cours de cette thèse, nous avons préféré l'utilisation de standards « NIST » (National Institute of Standards and Technology) disponibles commercialement pour la quantification de certains ions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+}). La concentration de ces standards est typiquement de 1 ppm avec une incertitude donnée de l'ordre de 0.2 % (0.5 % pour le potassium et le nitrate). L'utilisation de standards commerciaux, dont les incertitudes sur la concentration sont soumises à des tolérances strictes, permet théoriquement de réduire les incertitudes sur les étalons par rapport à des standards réalisés au laboratoire par pesée de sels. Ces standards obtenus par pesée restent toutefois de très bonne qualité puisque la comparaison des calibrations faites par pesées de sels et des calibrations faites à partir de standards NIST montre des différences systématiquement inférieures à 5 % pour l'ensemble des ions comparés. Afin de vérifier que les instruments ne présentent pas de dérive au cours d'une séquence d'analyse, nous intercalons un échantillon d'eau miliQ et un échantillon de standard tous les 8 échantillons. De manière générale, la variabilité du standard est autour de 5 % (pour des concentrations de l'ordre de la centaine de ppb). Enfin, nos deux chaînes d'analyse sont régulièrement utilisées pour des mesures de pluies intégrées au réseau de la World Meteorological Organization (WMO). À ce titre, le LSCE participe à des campagnes de comparaisons inter laboratoires organisées tous les six mois.

I.2.b Analyse du Carbone Élémentaire (EC) et du Carbone Organique (OC)

L'aérosol carboné est extrêmement complexe et il n'est pas envisageable de mesurer individuellement chacune des espèces chimiques le composant. La mesure de la masse d'atomes de carbone reste aujourd'hui la méthode la mieux adaptée pour quantifier cette matière carbonée. Pour effectuer cette mesure, les propriétés thermiques et/ou optiques de l'aérosol carboné sont utilisées. La masse totale de carbone présent dans l'aérosol est notée TC (pour Total Carbon). Par définition, cette fraction TC exclut les carbonates, sources minérales de carbone dans les aérosols.

Ce TC est divisé en deux fractions aux propriétés différentes :

- ✓ le Carbone organique (OC) qui comprend toutes les espèces plus ou moins oxydées, fonctionnalisées, polymérisées. Cette fraction est volatile à haute température et absorbe peu ou pas la lumière dans le visible ;
- ✓ le Carbone suie constitué essentiellement d'enchaînement d'atomes de carbone sous une forme plus ou moins proche du graphite, donc noire, ce qui lui confère des propriétés importantes d'absorption de la lumière. Ce carbone suie est réfractaire et également chimiquement inerte et insoluble. On appellera EC (Elemental Carbon/Carbone Élémentaire) le carbone suie analysé par méthodes thermiques et/ou thermo-optiques. On appellera BC (black carbon) le carbone suie analysé par méthode optique.

La distinction entre ces deux fractions de l'aérosol (OC et EC) se fera essentiellement sur leurs différentes propriétés thermiques et optiques. La différenciation de ces deux fractions de l'aérosol carboné sera donc « méthode dépendante » ([Schmid et al., 2001](#) ; [Hitzenberger et al., 2006](#) ; [Bae et al., 2007](#)).

Trois techniques sont employées en routine au laboratoire : optique, thermique et thermo-optique. Elles offrent une vision d'ensemble de la matière carbonée. Cette approche multianalytique est illustrée dans l'article [Sciare et al. \(2003\)](#) qui montre que certaines sources de combustion (feux de biomasse, fioul fossile) possèdent des signatures thermiques et optiques très différentes, entraînant une sensibilité spécifique à telle ou telle méthode analytique.

Bien que dans ce travail de thèse la méthode thermo-optique ait été employée dans la majorité des cas, les trois méthodes utilisées au LSCE sont présentées brièvement dans la suite de cet exposé permettant de mieux comprendre les portées et limites de chacune d'entre elles.

➤ Décarbonatation

Aucune des méthodes d'analyse de la fraction organique de l'aérosol n'est en mesure d'éliminer le signal lié aux carbonates. Pour cette raison, nous utilisons une méthode de décarbonatation, développée au laboratoire et rapportée en détail dans [Cachier et al. \(1989\)](#). Cette méthode consiste à soumettre les filtres échantillonnés à des vapeurs d'HCl pendant 24 heures afin de transformer les carbonates en CO₂, puis de ramener les échantillons à un pH neutre par un séjour de trois semaines dans une enceinte étanche contenant des pastilles de soude (atmosphère basique). Ce travail de thèse s'intéresse essentiellement à la fraction fine (PM_{2,5}) de l'aérosol en zones fortement anthropisées, qui est généralement peu chargée en poussières terrigènes, tous les échantillons n'ont donc pas été décarbonatés. Cependant, pour chacune des campagnes et avant d'analyser tous les échantillons, une portion de certains d'entre eux ont été décarbonatés. La comparaison avec les résultats des portions non décarbonatées nous permettant de nous assurer de l'absence effective de carbonates dans nos échantillons.

➤ Méthode thermique (EC-TC), « 2-step » (ou méthode « Cachier »)

Cette méthode consiste à analyser sur deux portions symétriques d'un même filtre d'une part le carbone total (TC) et d'autre part le EC. Le OC est alors calculé par différence (TC-EC). La mesure de carbone total se fait par analyse directe d'une des portions de filtre. Le EC est obtenu sur la deuxième portion de filtre qui subit, préalablement à l'analyse, une étape de précombustion à 340 °C pendant 2 heures sous flux d'oxygène permettant d'en retirer le carbone organique. Le filtre traité est ensuite analysé pour son contenu en carbone (supposé être uniquement du EC).

Au laboratoire, les analyses des deux portions sont généralement faites par coulométrie, mais pour de basses teneurs en carbone particulaire, le Sunset de laboratoire (présenté plus loin) est utilisé en raison de sa plus faible limite de détection. Les caractéristiques de l'instrument de coulométrie sont présentées ci-dessous (Tableau 6). Son principe de fonctionnement est de convertir le carbone en CO₂ par un chauffage à 1100 °C sous flux d'oxygène, puis de déterminer la quantité de carbone dégagée par mesure du pH d'une solution piégeant le CO₂ libéré. Le bon fonctionnement de l'instrument est vérifié avant chaque série de mesure en introduisant des quantités connues d'un standard de glucose.

Système	Coulométrie
Modèle	Coulomat Ströhlhein 702C
Configuration	Four à 1100 °C, 2 intégrateurs (0.2 et 2 µgC d'unité)
Limite de détection	2 µgC
incertitude	< 10 %
Espèces analysées	Masse Carbone (TC)
Sensibilité	0.2 µgC
Temps d'analyse	3 minutes
Calibration	Mesure absolue. Pas de calibration nécessaire. Standards de glucose, masse pesée de carbone suie (matériel de référence)

Tableau 6 : Caractéristiques techniques du coulomètre Ströhlhein 702C.

➤ Méthode optique (BC)

C'est une mesure des propriétés d'absorption (en lumière blanche) par la fraction suie de l'aérosol carboné. Elle est réalisée en utilisant un Aethalomètre AE8 de Magee Scientific modifié de façon à pouvoir effectuer des mesures sur un filtre prélevé sur le terrain. La mesure étant non destructive, l'échantillon peut ensuite être analysé par d'autres techniques. Cette technique est détaillée dans [Liousse et al. \(1993\)](#). Une portion circulaire de 1.8 cm de diamètre est découpée sur les filtres QMA échantillonnés puis placée au centre d'un filtre vierge de même nature. Une mesure d'atténuation permet alors d'estimer le BC présent avec une limite de détection très faible. Cet instrument est utilisé avec les coefficients de conversion (absorption-masse de BC) donnés par le constructeur.

Système	Mesure d'absorption par transmission
Modèle	Aethalomètre Magee Scientific « AE-8 »
Configuration	Fonctionnement off-line (pompe éteinte)
Limite de détection	Environ 1 unité d'atténuation
Incertitude	< 5 %
Espèces analysées	Absorption (Abs)/Carbone Suie (BC)
Sensibilité	0.1 unité d'atténuation
Temps d'analyse	2 minutes
Calibration	du détecteur, mesure d'absorption de standards et de la validité du coefficient de conversion absorption-masse par comparaison avec des analyses thermiques.

Tableau 7 : Caractéristiques techniques de l'Aethalomètre « off-line » de laboratoire.

➤ Méthode thermo-optique (EC-OC)

Cette mesure des fractions EC et OC contenues dans l'aérosol est un compromis entre les mesures optiques et thermiques présentées précédemment. Il s'agit de soumettre la portion de filtre à analyser (1 ou 1.45 cm²) à une analyse thermique tout en enregistrant simultanément les variations de l'absorption du filtre. L'instrument utilisé au laboratoire est un EC-OC Sunset de Laboratoire (Figure 10).

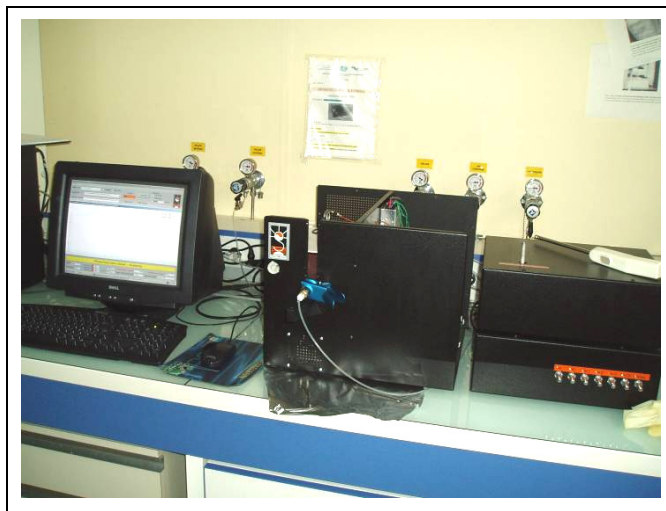


Figure 10 : Photo de l'instrument EC-OC Sunset de laboratoire (Sunset Laboratory).

Principe de fonctionnement

L'échantillon est positionné sur un support de quartz et placé dans le four. Il y est alors soumis à différents flux de gaz et plages de température (Tableau 8).

Programme de l'instrument EC-OC Sunset de laboratoire		
Température (°C)	Atmosphère	Temps (s)
310	He	80
475	He	60
615	He	60
870	He	90
550	He-O2 10 %	45
625	He-O2 10 %	45
700	He-O2 10 %	45
775	He-CH4 5 %	45
850	He-O2 10 %	45
870	He-O2 10 %	75

Tableau 8 : Programme théorique de température, instrument Sunset de laboratoire.

-Outils de caractérisation de la composition chimique de l'aérosol-

Dans un premier temps, l'échantillon est chauffé, jusqu'à près de 870 °C, sous une atmosphère inerte d'hélium pur. Ces conditions doivent permettre au carbone organique de désorber et d'être conduit dans le deuxième four empli de Mn_2O (catalyseur d'oxydation) où il est quantitativement oxydé en CO_2 . Dans un deuxième temps, l'échantillon est placé sous atmosphère oxydante (Hélium/oxygène) conduisant à l'oxydation et volatilisation du carbone élémentaire réfractaire restant sur le filtre. Le Carbone élémentaire ainsi désorbé est également quantitativement transformé en CO_2 dans le deuxième four. Comme indiqué sur la Figure 11, le CO_2 ainsi formé lors de l'analyse, n'est pas directement mesuré, mais passe dans un méthanisateur afin d'être converti en CH_4 , espèce détectée quantitativement par le détecteur à ionisation de flamme (FID).

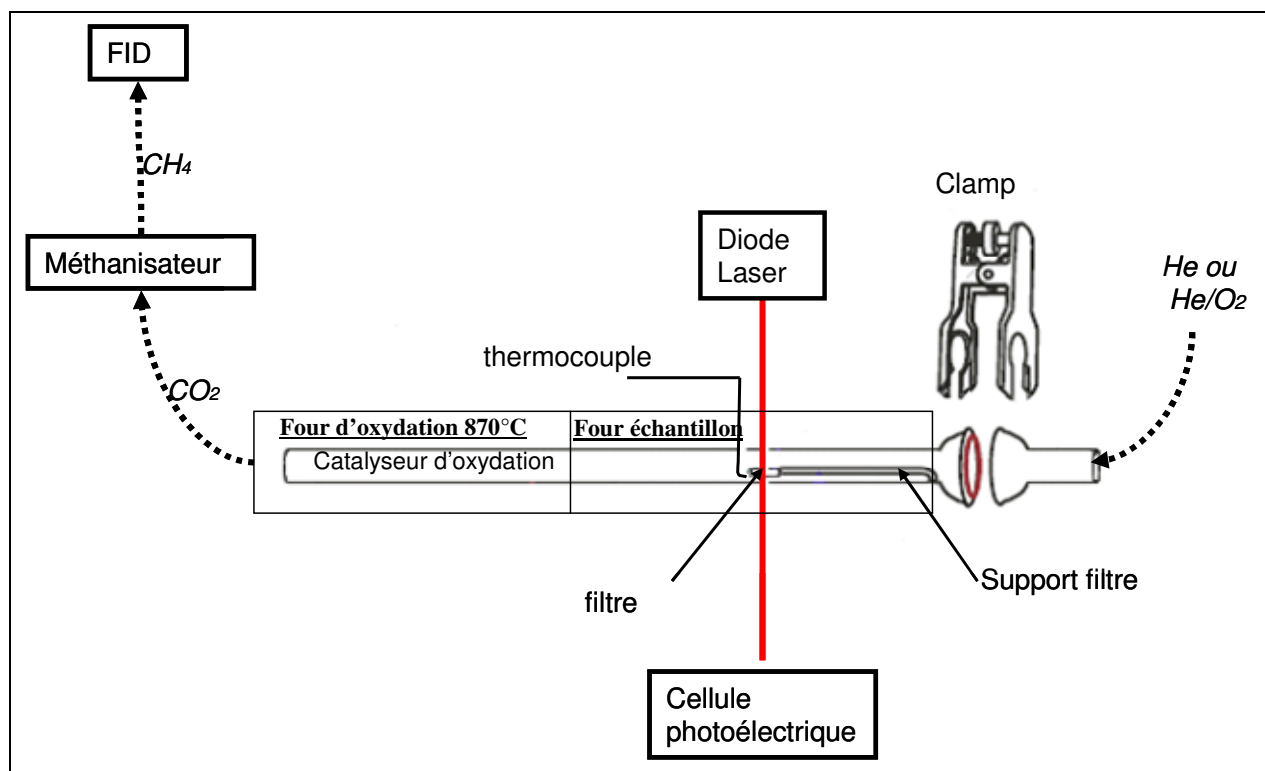


Figure 11 : Schéma de principe de fonctionnement, instrument Sunset de laboratoire.

Lors de la première étape thermique (hélium pur), une partie du carbone organique ne parvient pas à se volatiliser : par suite de pyrolyse, il reste sur le filtre. Ce carbone « pyrolitique » a des propriétés proches de celles du carbone élémentaire : il est réfractaire et absorbe la lumière. De ce fait, il ne pourra désorber que lors de la deuxième étape destinée à la mesure du carbone élémentaire et sera détecté avec lui. Cela entraîne une sous-estimation du OC (le carbone pyrolitique n'étant pas pris en compte) et donc une surestimation du EC. Pour y remédier, un laser rouge est utilisé, qui permet d'effectuer une correction optique. Cette correction de pyrolyse se fait par le suivi des propriétés d'absorption tout au long de la mesure (Birch et Cary, 1996 ; NIOSH, 1998).

En raison de ses propriétés d'absorption de la lumière, la formation de carbone pyrolytique entraîne une augmentation progressive de l'absorption. Au moment du passage sous atmosphère oxydante, ce carbone pyrolytique, tout comme le EC, va s'oxyder et se volatiliser ce qui entraîne une diminution de l'absorption du filtre. La correction optique consiste à considérer que le carbone comptabilisé sous oxygène, est du OC pyrolytique tant que l'on n'a pas eu retour à la valeur d'origine de l'absorption (mesurée avant analyse thermo-optique). Tout le carbone observé après ce point (appelé temps de split) est de l'EC (Figure 12).

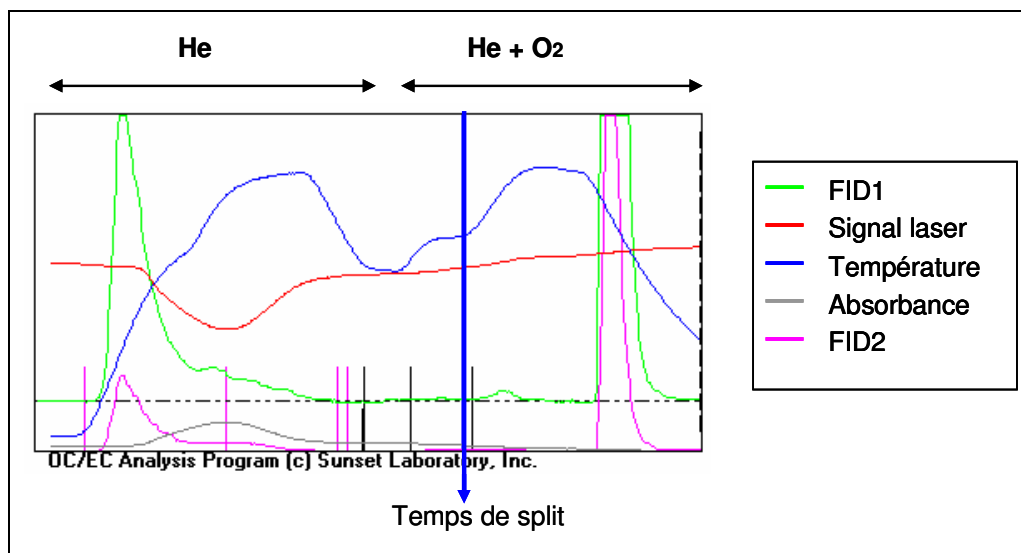


Figure 12 : Thermogramme d'une mesure EC-OC Sunset de laboratoire.

Étalonnage et contrôle qualité

À la fin de chaque thermogramme, une quantité connue d'un gaz étalon CH_4 est injecté dans l'instrument afin d'en vérifier la calibration. Pour chacune de nos séquences de mesure, nous vérifions également (de manière externe) la calibration de l'instrument et son bon fonctionnement. Pour ce faire, nous introduisons des filtres imprégnés d'une quantité connue de glucose et des filtres vierges. La validité de la correction optique est également contrainte par l'utilisation de standards atmosphériques dont on connaît le rapport EC/OC. Ces standards sont obtenus en prélevant un échantillon d'aérosol sur un filtre A4. En faisant l'hypothèse que la matière carbonée est régulièrement répartie à la surface de ce filtre, une série de portions de ce filtre sont analysées (avec un four neuf et un laser qui vient d'être ajusté) et le rapport EC/OC déterminé. Ce rapport sera ensuite utilisé comme référence afin de suivre des dérives éventuelles de l'instrument. Les caractéristiques techniques de cette mesure thermo-optique sont présentées dans le Tableau 9.

Système	Mesure thermo-optique
Modèle	Analyseur « EC-OC » de laboratoire, Sunset Instrument Laboratory
Limite de détection	Environ 0.2 μgC
Incertitude, donnée par le constructeur	0.05*[$\mu\text{gC}/\text{cm}^2$] +0.2
Espèces analysées	Carbone organique (OC), Carbone Suie (EC)
Sensibilité	0.1 μgC
Temps d'analyse	20 minutes
Calibration	Étalon interne de méthane. Vérification de la mesure de carbone à partir de standards de glucose et/ou atmosphérique

Tableau 9 : Caractéristiques techniques du EC-OC Sunset de laboratoire.

I.2.c Analyse Carbone Organique Soluble (WSOC)

➤ Extraction des filtres

La mesure de la fraction soluble de l'aérosol organique (WSOC, Water Soluble Organic Carbon) est réalisée sur le « squelette » du filtre quartz utilisé pour la mesure du OC/EC, ceci afin de permettre le calcul de la fraction insoluble (WISOC, Water InSoluble Organic Carbon) par différence entre les mesures OC et WSOC faites sur le même filtre (Figure 13).

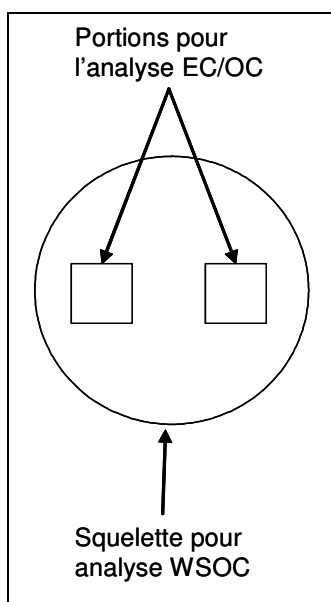


Figure 13 : Découpage d'un filtre pour les analyses de carbone.

L'extraction des filtres est une étape importante de cette mesure de carbone soluble. Pour les analyses présentées dans ce travail, le protocole retenu est celui déterminé à l'issue de nombreux tests (réalisés au LSCE) et qui sont rapportés en détail dans [Favez \(2008\)](#). Cette méthode consiste en un trempage du filtre pendant 16 heures sous agitation mécanique, dans de l'eau ultra pure (matière organique soluble résiduel <15 ppb, délivrée par un instrument ELGASTAT Maxima HPLC), et placée dans un erlenmeyer en verre. L'échantillon est ensuite transféré à l'aide d'une seringue en verre équipée d'un filtre téflon de porosité 0.2 μm de diamètre, dans les flacons de verres du passeur (40 mL). Préalablement à toute utilisation, les flacons, la seringue et même le filtre sont passés au four, après avoir subi un rinçage abondant à l'eau ultra pure, afin d'en retirer toute contamination (480 °C pendant 10 heures pour la verrerie, 80 °C pour le filtre). Notons ici qu'une partie des particules carbonées insolubles d'un diamètre inférieur à 0.2 μm passeront au travers du filtre et seront partiellement oxydées dans l'instrument TOC. De ce fait, elles seront attribuées à du WSOC engendrant une surestimation de la fraction soluble.

➤ Principe de fonctionnement

L'instrument utilisé au LSCE est un analyseur de carbone organique total (Sievers modèle TOC900) équipé d'un passeur d'échantillon (« Sievers 900 autosampler ») et présenté Figure 14. Dans cette configuration, l'ensemble analyseur-passeur est piloté par le logiciel « dataguard » fourni par Sievers.



Figure 14 : Photo de l'instrument TOC, du passeur et de la hotte pour l'extraction au LSCE.

Le principe de la mesure est le suivant : d'une part, mesurer le carbone inorganique (carbonates) en se plaçant à pH=2 où il se transformera en CO_2 . D'autre part, mesurer la totalité du carbone contenu dans l'échantillon (carbonates + WSOC) en travaillant à pH=2 et dans des conditions d'oxydation très puissantes (UV et radicaux OH formés à partir de l'eau et du persulfate), capable d'oxyder entièrement toute la matière organique en CO_2 . La différence entre les deux mesures donne le WSOC

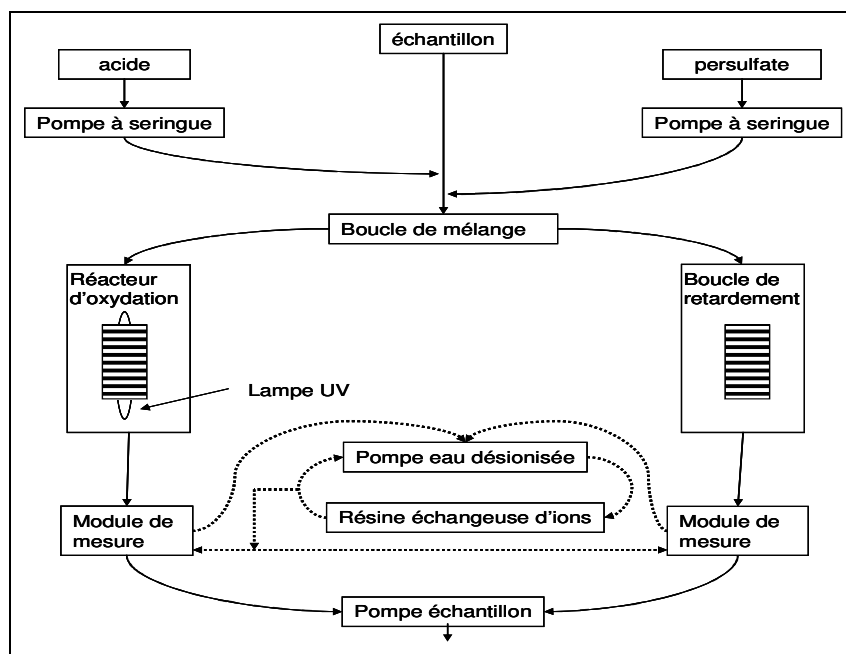


Figure 15 : Schéma de principe de la mesure TOC du système Sievers utilisé au LSCE.

Comme le montre le schéma de la Figure 15, l'échantillon entrant dans l'instrument est acidifié par de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) à 6 M, puis une solution de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 15 % lui est ajoutée. Après passage dans une spirale de mélange, le flux est divisé en deux parties égales. La fraction destinée à la mesure du carbone totale passe dans un réacteur d'oxydation où la lampe UV (184 et 254 nm) provoque la formation de radicaux hydroxyles (par photolyse de l'eau et du persulfate) qui oxydent complètement la matière organique selon la réaction : $\text{WSOC} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

À sa sortie, le flux est envoyé dans un module de mesure. Ce module permet, grâce à une membrane spécifique, de transférer le CO_2 dans un milieu où il est dosé par conductimétrie.

L'autre fraction est passée dans une boucle dite de retardement (sans lampe UV) avant d'être simultanément dirigée vers un module de mesure de même type. Dans le cadre de ce travail de thèse, chacune des mesures de WSOC sur filtre a été répétée trois fois (c'est-à-dire 3 prélèvements dans chaque vial).

Le tableau ci-dessous (Tableau 10) présente les caractéristiques de la mesure TOC sur filtres utilisée au LSCE.

Système	Mesure du carbone organique dissout dans l'eau par conductivité
Modèle	Analyseur TOC 900, Sievers Passeur d'échantillon
Configuration	Acide orthophosphorique (H_3PO_4) + UV (184, 254 nm)
Limite de détection	10 ppb
Incertitude	≥ 10 %
Espèces analysées	Carbone organique soluble (WSOC)
Sensibilité	0.1 ppb
Temps d'analyse	10 minutes (analyse systématiquement doublée avec une erreur < 4 %)
Calibration	Effectuée par le fabricant, à vérifier à partir de standards de phtalate de potassium. En cas de nécessité, il existe une procédure de recalibration de l'instrument.

Tableau 10 : Caractéristiques techniques du TOC Sievers 900.

1.3 Limites des techniques sur filtre

Lorsque l'on utilise cette approche traditionnelle de mesure sur filtre, il est difficile de réduire les pas de temps de prélèvements à moins de quelques heures, principalement pour des raisons de quantité de matière disponible sur le filtre (concentration surfacique) et de rapport échantillon/blanc. Comme nous venons de le montrer précédemment, une telle méthodologie entraîne aussi un lourd travail d'analyse au laboratoire des échantillons prélevés sur le terrain ce qui induit généralement des délais importants d'obtention des résultats. Enfin, même si l'utilisation des denuders diminue fortement les artefacts positifs, les pertes par désorption d'une partie des semi-volatils restent très difficiles à évaluer sur ce type de support. Cet échantillonnage sur filtre n'est donc pas forcément le mieux adapté lorsqu'il s'agit de répondre à des questions de mécanismes rapides de formation et de transformation de l'aérosol ou à des questions relatives à la déconvolution de diverses sources d'aérosol dont les émissions présentent une très forte variabilité temporelle. C'est pour permettre de lever ces limites et répondre à ces questions que des méthodologies de mesure en ligne de la chimie de l'aérosol ont été développées ces dernières années.

II Méthodologies de mesure en ligne

Si ces techniques relativement récentes ne sont pas, aujourd'hui, utilisées en routine par les réseaux de qualité de l'air c'est qu'elles ont souvent un coût d'achat et de maintenance largement supérieur aux méthodologies sur filtre, une autonomie limitée et qu'elles demandent une technicité de l'utilisateur encore importante. Pourtant, elles permettent de lever une part importante des limitations inhérentes aux mesures sur filtre notamment par des mesures en temps quasi réel, finement résolues en temps et sans artefact. De ce fait, elles sont des outils de choix pour des campagnes intensives et permettent de décrire avec une grande précision temporelle les variations de la composition chimique de l'aérosol. Elles peuvent être classées en deux grands ensembles, les instruments « intégrés » (collecteur et analyseur indissociable) et les ensembles instrumentaux issus de couplages (collecteur et analyseurs distincts) et qui nécessitent une interface.

II.1 Instrumentation intégrée

II.1.a Aerosol Mass Spectrometer (AMS)

Comme le montre la Figure 16, cette gamme d'instruments totalement intégrés est composée d'une part d'une interface aérosol permettant la collection, la sélection en taille puis la vaporisation de l'aérosol et d'autre part d'un détecteur par spectrométrie de masse.

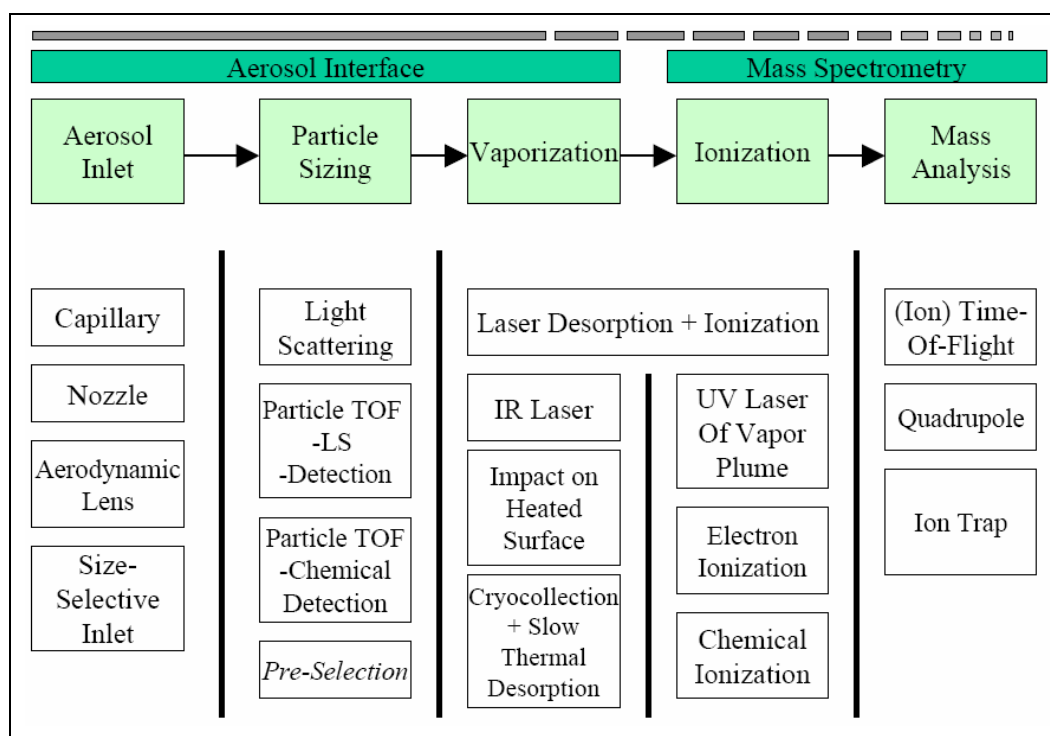


Figure 16 : Matrice de construction de la gamme des AMS.

(d'après Gimenez, 2004)

Les différentes technologies qui peuvent être choisies pour chacun de ces modules font qu'il existe potentiellement environ 1000 configurations d'AMS possibles dont seulement quelques 25 sont aujourd'hui utilisées.

➤ AMS Aerodyne®

L'AMS d'Aerodyne (<http://www.aerodyne.com>) est le plus utilisé avec près de 60 % des publications liées à des mesures AMS. Pour cet instrument, l'arrivée de l'aérosol se fait via une lentille aérodynamique, la granulométrie est obtenue par utilisation d'un Particle Time Of Flight (Particle-TOF) puis la vaporisation est réalisée par impaction sur une surface chauffée (typiquement 550 °C, mais gamme possible de 200 à 900 °C) et une ionisation à l'aide d'électrons. La détection des masses est ensuite effectuée soit par un quadripôle, soit par un ion-TOF (ion-Time Of Flight). Cet instrument permet d'obtenir, environ toutes les cinq minutes, une mesure (résolue en taille) des composantes chimiques majeures des aérosols fins inférieurs à 800 nm. En ce qui concerne la matière organique, cet instrument effectue une mesure directe et ne nécessite donc pas de facteur de conversion pour passer de la masse de carbone organique (OC) à la masse de matière organique (POM). Il permet en outre d'accéder à une déconvolution partielle des fractions organiques primaires et secondaires en fonction du degré d'oxydation (Lanz et al., 2007 ; Ulbrich et al., 2009). Enfin, totalement affranchi de l'utilisation de filtres (contrairement aux mesures thermo-optiques), il devrait fournir une mesure sans artefact de la fraction organique.

Cependant, il faut noter que cette mesure AMS ne permet pas le suivi des traceurs organiques (levoglucosane par exemple), car l'ionisation forte casse la matière organique. Il est important de préciser aussi que l'utilisation de la vaporisation restreint les mesures aux espèces chimiques non réfractaires (Sulfates, Nitrates et une fraction importante de la matière organique). Certaines de ces espèces réfractaires sont pourtant des traceurs importants de sources d'aérosols tel le potassium traceur de feux de biomasse, le sodium et le chlore qui dans certaines conditions sont des traceurs d'aérosols marins, ou encore le calcium traceur des poussières terrigènes, la suie...

Enfin, si cet instrument permet véritablement de mieux contraindre la fraction organique de l'aérosol fin, il n'est pas adapté aux problématiques liées à la qualité de l'air qui ont besoin de mesures chimiques dans la fraction PM_{2.5} (fraction en voie de normalisation) alors que l'AMS n'analyse que les particules inférieures à 0.8 µm. En effet, comme l'illustre la Figure 17 - obtenue à partir de mesures réalisées à Paris en été (Favez, 2008) - la mesure à PM_{0.8}, caractéristique de l'AMS entraîne une perte importante de masse (près de 30 %) par rapport à la mesure PM_{2.5}. Proportionnellement, la perte de masse n'est pas identique pour les différents composés de l'aérosol et entraîne donc une modification non négligeable des proportions de ces différentes espèces chimiques (notamment le nitrate, l'ammonium et le sulfate).

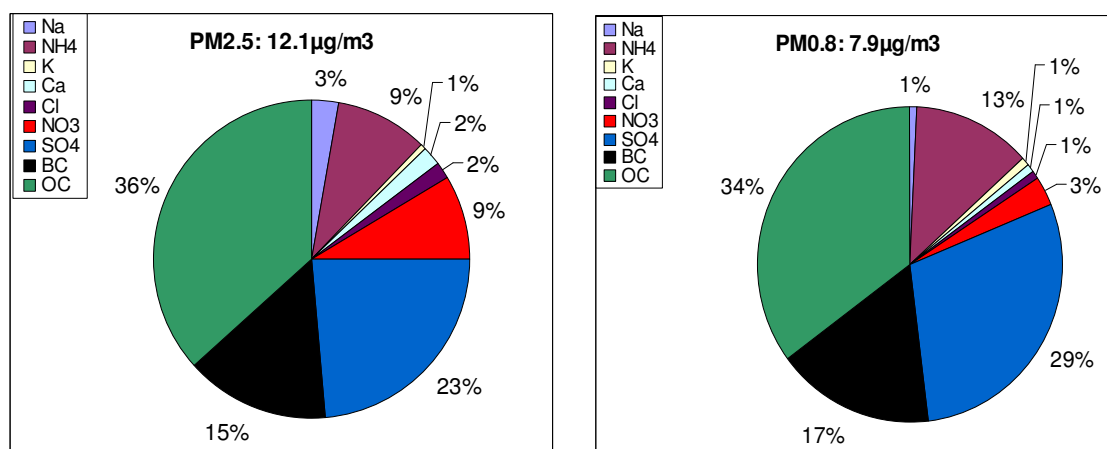


Figure 17 : Composition chimique des aérosols dans les PM_{2.5} et PM_{0.8}. Paris été

d'Après données Favez 2008

II.1.b Aethalomètre

Cet instrument permet la mesure de la fraction de l'aérosol absorbant la lumière, constituée principalement par le carbone suie BC. Une des plus anciennes références dans la littérature scientifique d'une mesure de ce type date de 1898 ([Fritzsche, 1898](#)), mais ce sont, près d'un siècle plus tard, les travaux de Hansen ([Hansen et al., 1982,1984](#)) qui donneront naissance à l'Aethalomètre tel qu'il existe aujourd'hui. Cet instrument a fait depuis l'objet de nombreuses études notamment concernant les artefacts de mesure qu'il induit et les moyens de les contraindre.

Il a été montré récemment que la mesure en proche ultra-violet de l'Aethalomètre est sensible à certains composés aromatiques polycycliques (type HAP) et peut être utilisée pour tracer les feux de biomasse ([Kirchstetter et al., 2004](#) ; [Sandradewi et al., 2008](#) ; [Favez et al., 2009a, 2009b](#)). Enfin des études ont aussi mis en évidence que l'absorption de certaines poussières terrigènes contenant des oxydes de fer - hématite - est également observable par Aethalomètre ([Fialho et al., 2005](#) ; [Alfaro et al., 2004](#)).

➤ Principe de fonctionnement

La mesure d'absorption est réalisée par l'Aethalomètre, suivant 7 longueurs d'onde comprises entre 370 et 950 nm. Le calcul permettant de passer d'une mesure d'absorption à une concentration atmosphérique de carbone suie (BC) repose sur l'hypothèse que, pour les longueurs d'onde étudiées, seul le carbone suie absorbe. Cette conversion passe par l'utilisation d'un facteur de calibration ([Hansen et al., 1982](#)) donné par le constructeur, mais qui pourtant devrait être revu pour chaque type d'aérosol. La mesure d'absorption se fait par transmission de la lumière à partir d'un filtre sur lequel l'aérosol est collecté (spot). Notons que pour s'adapter aux conditions de travail dans les mégapoles, la taille du spot a été agrandie (de 0.5 à 1.67 cm²). L'autonomie de l'instrument repose sur l'utilisation d'un ruban qui permet de changer automatiquement de spot au-delà d'une certaine atténuation, généralement choisie à 80 % (voir Figure 18). La mesure d'absorption sur filtre possède plusieurs biais liés à des phénomènes par exemple la rétrodiffusion de la lumière par certaines particules et plusieurs méthodologies de correction des mesures ont été décrites ([Weingartne et al., 2003](#) ; [Arnott et al., 2005](#) ; [Sandradewi et al., 2008](#)).

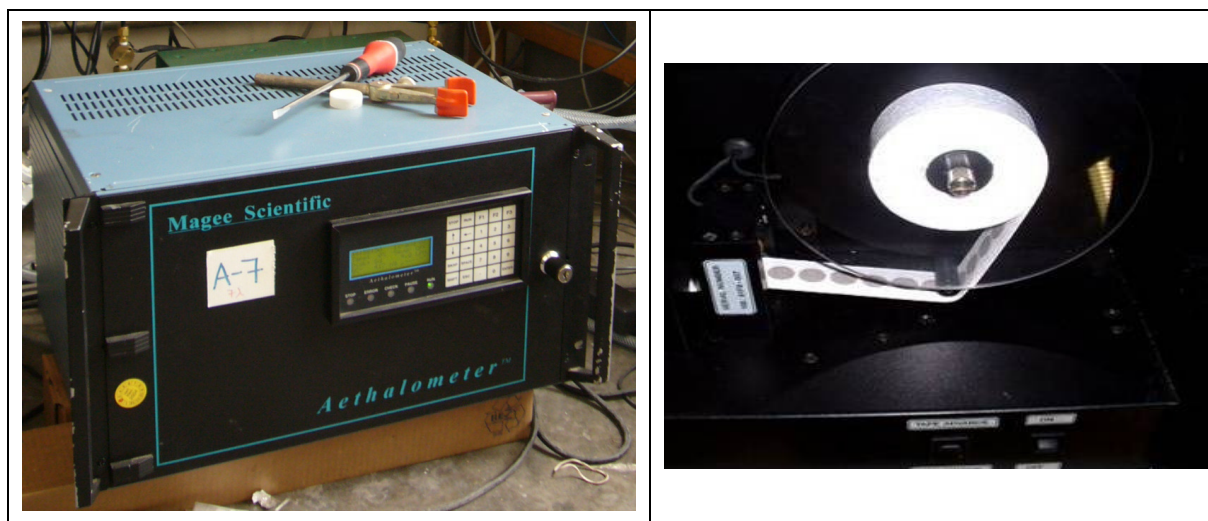


Figure 18 : Photos d'un Aethalomètre AE31 et du ruban de mesure.

➤ Utilisation au LSCE

Les Aethalomètres au LSCE sont principalement utilisés pour la mesure rapide du BC toutes les 5 minutes, mais aussi, et dernièrement, pour estimer la contribution des feux de bois à partir des mesures effectuées aux longueurs d'onde en UV. Leurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 11 :

Système	Mesure d'absorption par transmission
Modèle	Aethalomètre Magee Scientific « AE-31 »
caractéristiques	7 longueurs d'onde (370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm)
Configuration	Fonctionnement en ligne avec pompe déportée
Limite de détection	Environ 1 unité d'atténuation
Incertitude	< 5 %
Espèces analysées	Absorption (Abs)/Carbone Suie (BC)
Sensibilité	0.1 unité d'atténuation
Résolution temporelle	5 minutes
Calibration	Mesure absolue. Pas de calibration nécessaire.

Tableau 11 : Caractéristiques techniques de l'Aethalomètre AE31.

II.1.c EC-OC Sunset Field Analyzer

Cet instrument de mesure semi-continue des fractions EC et OC de l'aérosol est commercialisé depuis 2005 (voir Figure 19). Il est aujourd'hui l'instrument le plus vendu par la société Sunset Laboratory, devant l'instrument de laboratoire qui existe pourtant depuis plus d'une dizaine d'années.



Figure 19 : Photo de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer.

La première référence à cet instrument (Bae et al., 2004) montre que les mesures EC-OC réalisées sur filtre ou en semi-continu sont équivalentes, à condition de corriger des valeurs de blancs de l'instrument de terrain. Cet instrument a servi à de nombreuses campagnes de mesures de l'aérosol (principalement urbain) aux États-Unis (Park et al., 2005), en Corée (Kim et al., 2006) et au Japon (Takegawa et al., 2005). Récemment, il a été modifié pour permettre la mesure de la fraction organique semi-volatile (Grover et al., 2008 a) : le filtre quartz est avancé pour être en entrée de four et à sa place est disposé un filtre imprégné captant les composés semi-volatiles.

➤ Principe de fonctionnement

Comme rapporté en Figure 20, la configuration du four du EC-OC Sunset Field Analyzer permet la collection (par filtration) de l'aérosol sur deux filtres quartz accolés découpés à l'emporte-pièce (fourni par Sunset Laboratory) dans un filtre PALLFLEX 47 mm. La surface impactée dépend de la circonférence de l'insert, pour notre instrument elle est de 1.23 cm. Le principe de cette analyse est en tout point semblable à celui de l'instrument Sunset de laboratoire. La seule différence majeure entre les deux instruments réside dans la méthode de détection employée. En effet, l'instrument de terrain n'utilise pas une détection FID avec méthanisateur, mais détecte directement le CO₂ par une technique infrarouge non dispersive (NDIR). Les contraintes liées à l'utilisation d'hydrogène (alimentation du FID) sur le terrain sont de ce fait évitées.

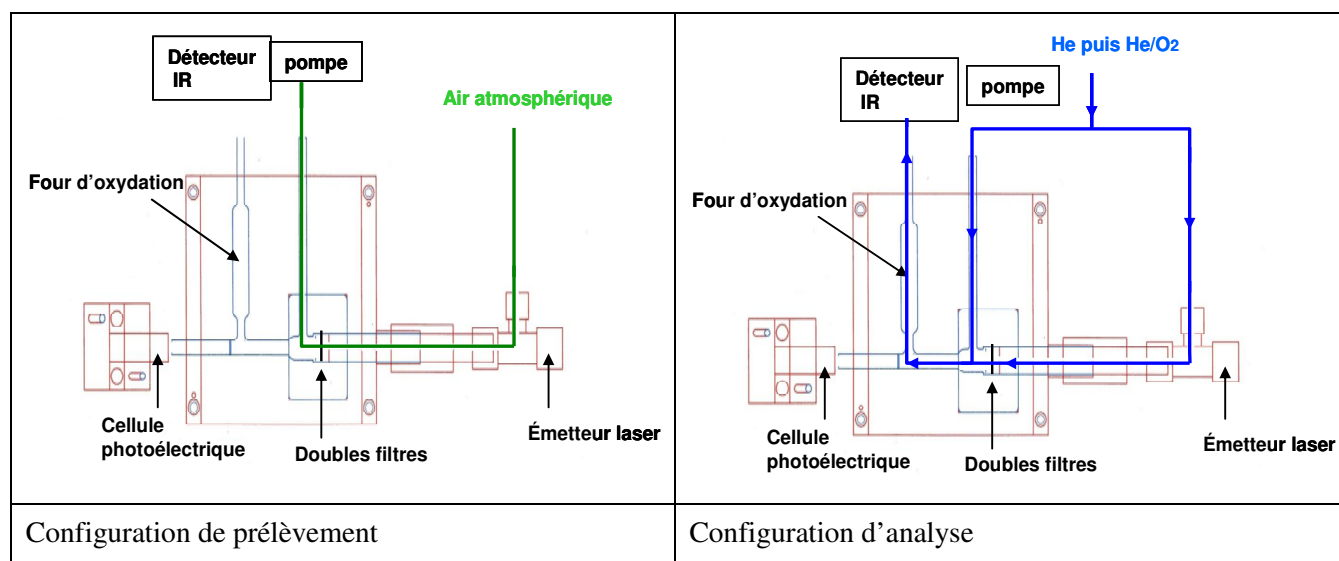


Figure 20 : Schéma de principe de la mesure par EC-OC Sunset Field Analyzer.

L'appareil travaille par cycles comportant une phase d'analyse (thermogramme de 12 min dans le cadre de ce travail) et une phase de prélèvement (typiquement 48 min). En raison de l'accumulation de composés réfractaires déposés sur le filtre quartz (par exemple les oxydes métalliques) et non volatilisés aux hautes températures, la transmission mesurée ($\lambda = 660$ nm) sur ce filtre tend à diminuer au cours du temps. Afin de permettre une correction optique optimum, il convient donc de changer régulièrement les filtres quartz présents dans l'instrument (généralement après quelques jours). Cette opération de routine n'est pourtant pas anodine puisqu'elle nécessite une intervention à four ouvert.

➤ Le blanc instrumental

Reposant sur un prélèvement de l'échantillon par filtration, cet instrument reste sensible aux artefacts inhérents à l'utilisation de filtres. Ainsi, de nombreuses études ont été menées pour déterminer la valeur des blancs de l'instrument. Il faut noter tout d'abord que plusieurs études montrent que d'un instrument à l'autre les caractéristiques peuvent être relativement différentes. Citons par exemple des blancs de 0.72 et 1.21 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (TC) rapportés par [Bae et al., 2004](#) ou encore l'étude de [Arhami et al., 2006](#) qui trouvent un biais systématique pour la mesure du EC entre leurs deux instruments. Tous s'accordent à dire que le blanc en EC est très proche de zéro et que le OC est donc la fraction qui est la plus affectée. Il existe deux méthodologies pour réaliser un blanc de l'instrument :

- ✓ une mesure est effectuée sans prélèvement d'échantillon (débit nul) ;
- ✓ un prélèvement est effectué en plaçant en amont du système (denuder compris) un filtre total qui arrête l'aérosol, ce type de blanc est appelé dynamique.

Un résumé des différents résultats obtenus dans la littérature ainsi que ceux de ce travail est présenté ci-dessous sous forme de tableau (Tableau 12). Il existe une grande disparité dans ces mesures, en termes de période et en termes d'environnement de mesure. Cela se traduit par une forte dispersion également des valeurs des blancs dynamiques. La plupart des données disponibles sont soit des moyennes annuelles, soit des mesures réalisées en hiver, seuls les deux sets de mesures obtenus dans le cadre de ce travail (campagnes de Paris et de Pékin) ont été obtenus exclusivement en été. Cette différence est peut-être partiellement responsable des valeurs notablement plus importantes constatées pour ces deux mesures étant donné que le blanc instrumental est fortement lié aux concentrations de OC et qu'elles étaient, dans le cas de nos mesures au moins, largement plus importantes en été qu'en hiver. Ce type de mesure de blanc permet de prendre en compte les artefacts positifs, mais il ne tient pas compte des artefacts négatifs par pertes de semi-volatils organiques. De ce fait, l'appliquer directement en tant que correction risque de conduire à une sous-estimation du OC si ce phénomène d'artefact négatif est important.

	Blanc μgC Débit =0	Blanc dynamique $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	prélèvement min.	Période	Site
Bae et al. 2004 Instrument 1	0 à 0.75	0.72	60	Janv- janv	St Louis Mid West Super Site
Bae et al. 2004 Instrument 2	0 à 0.75	1.21	60	Janv- janv	St Louis Mid West Super Site
Arhami et al. 2006	-	0.82	44	Dec-mai	Los Angeles
Venkatachari et al. 2006	-	1.14	43	Janv-fev	New York
LSCE 2009	0.75	1.46	48	mars	Gif-sur-Yvette
LSCE 2007	-	3.03	48	Mai-juin	Paris
LSCE 2007	-	4.45	48	août	Pékin

Tableau 12 : Comparaison des mesures de blanc OC par EC-OC Sunset Field Analyzer.

En ce qui concerne la mesure du carbone suie, l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer a également pris part à plusieurs exercices de comparaison. Ainsi à Fresno (USA), six différents instruments de mesure de EC et BC ont été comparés et les résultats sont rapportés dans (Park et al., 2006). Ces auteurs montrent que, de manière générale, les écarts observés entre les instruments sont de 10 à 20 % plus forts en hiver qu'en été. Ainsi le EC-OC Sunset Field Analyzer donne en hiver des valeurs beaucoup plus basses que la moyenne des autres instruments alors qu'en été ses performances sont bien meilleures. Une des explications possibles de cette différence pourrait être l'importance des feux de bois en hiver.

➤ Utilisation au LSCE

Afin de compléter son parc instrumental de mesures rapides de la composition chimique des aérosols fins, le LSCE a fait l'acquisition de cet instrument EC-OC Sunset Field Analyzer au début de ma thèse (novembre 2006). Cet instrument est équipé d'une tête de coupure « very sharp cut cyclone » BGI spécialement élaborée pour permettre une coupure à 2.5 µm AD (Aerodynamic diameter) au débit de 8 L/min qui est le débit de fonctionnement de l'instrument. Un denuder de type « Carbon Impregnated Filter Multi Channel Parallel plate denuder » (Eatough et al., 1993) est placé entre la tête de coupure et l'instrument. Le cycle de fonctionnement retenu ici pour cet instrument est d'une heure comprenant : 48 minutes d'échantillonnage et 12 minutes d'analyse. Le programme de température est celui recommandé par le fabricant : un premier palier sous hélium à 600 °C, un deuxième à 840 °C puis des paliers sous oxygène à 550, 650 et 850 °C respectivement (Tableau 13).

Programme de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer		
Température (°C)	Atmosphère	Temps (s)
600	He	80
840	He	90
0	He	35
550	He-O2 10 %	30
650	He-O2 10 %	45
850	He-O2 10 %	90
0	He-CH4 5 %	100

Tableau 13 : Programme théorique de température du EC-OC Sunset Field Analyzer.

Un résumé des caractéristiques techniques de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer est rapporté dans le Tableau 14.

Système	Analyseur EC/OC
Modèle	EC-OC Sunset Field Analyzer
Configuration	PM _{2.5} avec denuder
Limite de détection	1 µg/m ³
Incertitude, donnée par le constructeur	0.05*[µgC/cm ²]+0.2
Espèces analysées	Carbone élémentaire (EC) et Carbone organique (OC)
Sensibilité	0.1 µgC/m ³
Temps de prélèvement	48 minutes
Temps d'analyse	12 minutes

Tableau 14 : Caractéristiques techniques de la mesure EC-OC Sunset Field Analyzer.

II.2 Instrumentation issue d'un couplage collecteur et analyseur

Cette instrumentation repose essentiellement sur le couplage entre un collecteur permettant de mettre en solution l'aérosol et un analyseur nécessitant un échantillon liquide. Ces instruments sont nombreux, en raison d'un grand nombre de collecteurs développés et de l'importante palette de détecteurs pouvant leur être adjoints. La suite de ce paragraphe présente donc d'une part les différents collecteurs conçus pour la mise en solution de l'aérosol et d'autre part les techniques d'analyse liquide qui leur ont été associées.

II.2.a Collecteurs

La méthode de collecte de ces instruments consiste à faire grossir les aérosols (par condensation d'eau dans une enceinte sursaturée en vapeur) ce qui augmente fortement l'inertie des particules et les rend beaucoup plus faciles à collecter (impaction cyclonique ou sur plateau). Le premier collecteur de ce type, nommé PCS pour Particle Collection System a été développé aux États-Unis en 1995 ([Simon et Dasgupta, 1995](#)) la récupération de l'aérosol s'y faisait en utilisant un dispositif d'impaction inertiel. La même année, le SJAC (Steam Jet Aerosol Collector) fait son apparition ([Khlystov et al., 1995](#)). Contrairement au PCS, l'aérosol grossi est ici collecté via un ensemble de deux cyclones disposés en série (un premier $PM_{2.5}$ puis un PM_1) les gouttelettes ainsi récoltées sont réunies pour former l'échantillon liquide. L'avantage de ce système réside dans sa capacité à récolter la majorité des aérosols hydratés même ceux de petite taille.

Au LSCE, plusieurs collecteurs ont été développés le premier ayant été le A4 (Analyseur Automatique d'Aérosols Aéroportés) dans le cadre de la thèse de [N. Guitard \(2004\)](#) fait de deux serpentins de verre, inspiré du SJAC pour la collection. Cet instrument modifié (chambre à brouillard et système d'impaction) a été utilisé notamment lors de campagnes de mesure à Pékin en 2004 ([Sciare et al., 2007](#)) et en 2005 à Clermont-Ferrand ([Sciare et al., 2008](#)). Malgré les diverses améliorations, le SJAC induisait toujours une dilution très importante de l'aérosol rendant notamment presque impossible la mesure en ligne du WSOC ([Slanina et al., 2001](#)). En 2001, un nouveau type de collecteur a été réalisé aux États-Unis ([Weber et al., 2001](#)) le PILS (Particle Into Liquid Sampler). Ce collecteur PILS n'a été disponible sur le marché qu'à partir de 2006. Entre temps, le LSCE a donc développé un prototype fonctionnant sur le même principe. La qualification de ce collecteur est largement rapportée dans le mémoire d'ingénieur CNAM (Conservatoire National des Arts et Métiers) de [Roland Sarda-Estève \(soutenu mi-2007\)](#). Cette qualification a suivi la méthodologie rapportée par [Orsini et al. \(2003\)](#), à savoir : un rendement de collection du collecteur réalisé à partir de mesures granulométriques (avant/après collecteur) et une qualification des mesures ioniques à partir de prélèvements sur filtres réalisés en parallèle. Par la suite, lorsqu'il a été commercialement disponible, le LSCE a fait l'acquisition des PILS qui ont été utilisés tout au long de ce travail de thèse. Une attention particulière est donc portée à ce collecteur PILS dans la suite de ce document.

➤ PILS (Particle Into Liquid Sampler)

Le PILS est aujourd'hui commercialisé par deux sociétés : Applikon (www.applikon.com) en Europe et BMI corporation aux États-Unis (www.brechtel.com). Ces deux instruments se distinguent essentiellement par leur état d'intégration :

- ✓ le PILS « Applikon » comprend uniquement le système de chauffage et le collecteur PILS. Tout reste à faire sur ce système (alimentations air/eau, contrôles des débits...) pour pouvoir réaliser une mesure ;
- ✓ le système BMI est beaucoup plus intégré et comprend davantage d'éléments. Il a été développé pour des mesures séquentielles (passeur d'échantillon) et embarquées (avions).

Avant de décrire plus en détail ces deux systèmes, le principe de fonctionnement du collecteur (PILS) lui-même est rapporté ici.

Principe de fonctionnement du PILS

Le PILS permet la mise en solution continue de l'aérosol, afin de l'analyser ensuite par des techniques nécessitant un échantillon liquide (Chromatographie ionique, mesure de carbone organique soluble...). Avant son injection dans le collecteur PILS, l'air passe dans un système de denuders qui piègent les gaz susceptibles d'interférer avec la mesure. Une fois ces gaz piégés, l'air (15 L/min) est conduit au sein d'une chambre sursaturée en vapeur d'eau. Cette sursaturation va permettre la condensation d'eau sur toutes les particules présentes qu'elles soient solubles ou non et pour des tailles de particules typiquement supérieures à 30 nm (Orsini et al., 2003). Cette condensation d'eau va faire grossir toutes les particules activées à plus de 1 µm de diamètre. Elles seront ensuite collectées par impaction sur une surface de quartz rincée de façon continue par un débit d'eau ultra pure (liquide de rinçage plateau, Figure 21).

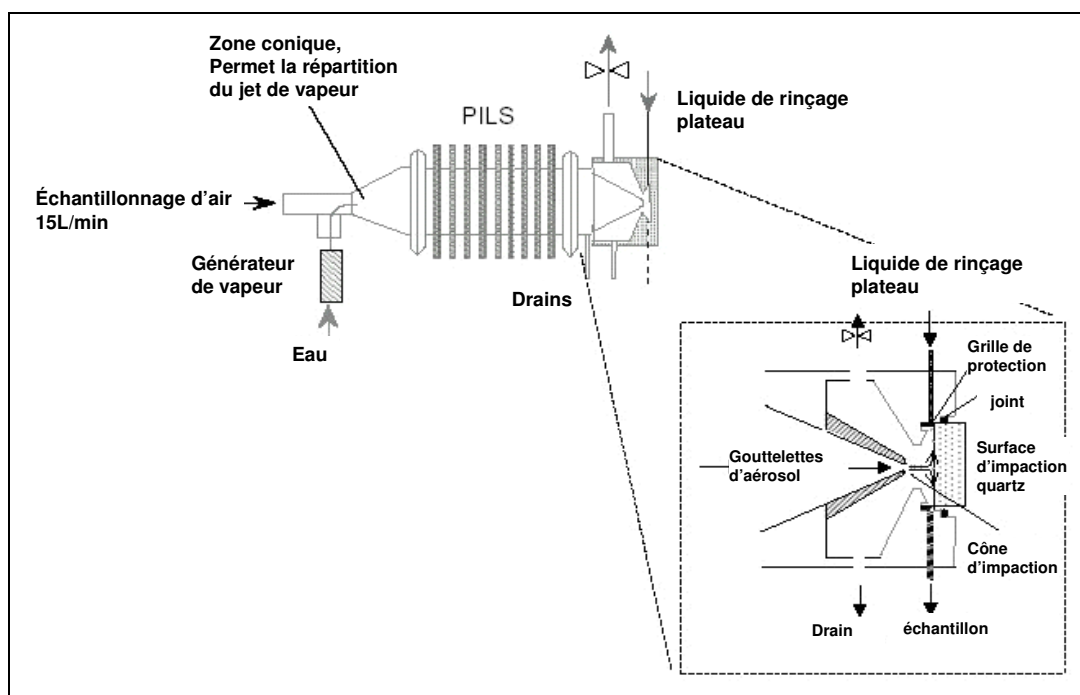


Figure 21 : Schéma de principe du PILS.

d'après Orsini et al. 2003

La géométrie de la chambre de condensation a été étudiée pour que le temps de résidence permette à l'aérosol d'atteindre une taille suffisante ($>1\ \mu\text{m}$) tout en limitant au maximum la latence du système. Le cône d'impaction a été conçu pour obtenir une bonne collection des particules, la surface d'impaction pour minimiser les risques de rebonds, et enfin le rinçage plateau pour assurer un film liquide de récupération parfaitement continue et régulée sans entraîner pour autant de dilution inutile de l'échantillon. La description détaillée des caractéristiques du collecteur a été publiée dans (Orsini et al., 2003). Notons que le rendement de collection est nettement supérieur aux autres collecteurs pour ce qui est de la fraction ultra-fine de l'aérosol. Le très faible degré de dilution de la solution d'aérosol dans le PILS permet à cet instrument d'obtenir des sensibilités encore jamais atteintes avec d'autres collecteurs.

Les paragraphes suivants détaillent les particularités techniques des deux systèmes PILS (APPLIKON & BMI) utilisés au cours de la thèse.

➤ PILS d'APPLIKON

Ce collecteur comprend un collecteur et un module de chauffage (Figure 22). Son coût est relativement modeste (15 k€ environ) et tient au fait de sa faible intégration qui rends impossible l'utilisation directe pour la mesure en ligne des ions. De ce fait, l'intégration (et la qualification) de tous les circuits de prélèvement et d'alimentation (air/eau) de l'instrument est à la charge de l'utilisateur. Comme nous le verrons par la suite, les inconvénients majeurs de cette configuration concernent notamment une qualité de régulation en température peu stable, une absence totale d'enregistrement des paramètres de fonctionnement et aucune possibilité directement offerte de contrôler l'instrument à distance.



Figure 22 : Photo du collecteur PILS APPLIKON.

Utilisation au LSCE

Au LSCE, notre instrument APPLIKON est équipé de pompes péristaltiques et utilisé essentiellement pour la mesure des ions (Figure 23). La tubulure utilisée pour ce travail est fabriquée par SAINT-GOBAIN sous le nom Tygon® LFL. L'utilisation de pompes péristaltiques nécessite une surveillance minutieuse de l'état des tubulures dont l'usure est assez rapide sous nos conditions d'utilisations (de l'ordre de quelques jours) et qui influe fortement sur la stabilité des débits liquides.

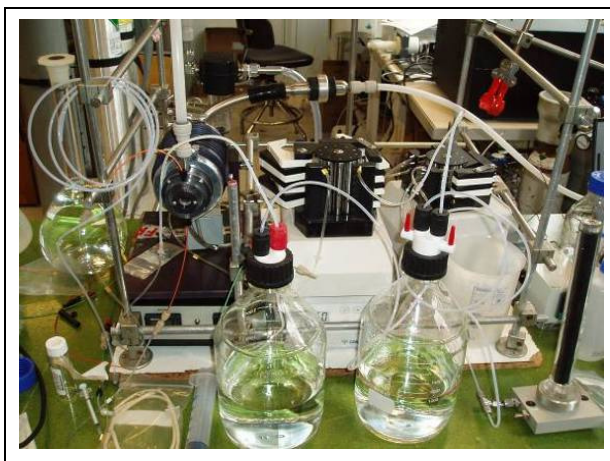


Figure 23 : Photo du collecteur PILS APPLIKON avec intégration réalisée par le LSCE.

Ce type de tubulure libère de grandes quantités de matière organique soluble (Figure 24). L'eau « Low TOC » avec laquelle nous travaillons est normalement de l'ordre de 30 à 50 ppb maximum. La Figure 24 rapporte la mesure de carbone organique soluble obtenue en rinçant le montage PILS ne collectant pas d'aérosols (chauffage et pompe éteints) avec de l'eau « low TOC ». La première analyse est proche de 450 ppb et après quatre heures de fonctionnement, la mesure est encore à plus de 150 ppb ce qui correspond donc à une pollution d'une centaine de ppb. Dans ces conditions, et étant donné que les tubulures s'usent relativement rapidement dans le temps, il n'est donc pas envisageable de les « nettoyer » avant utilisation.

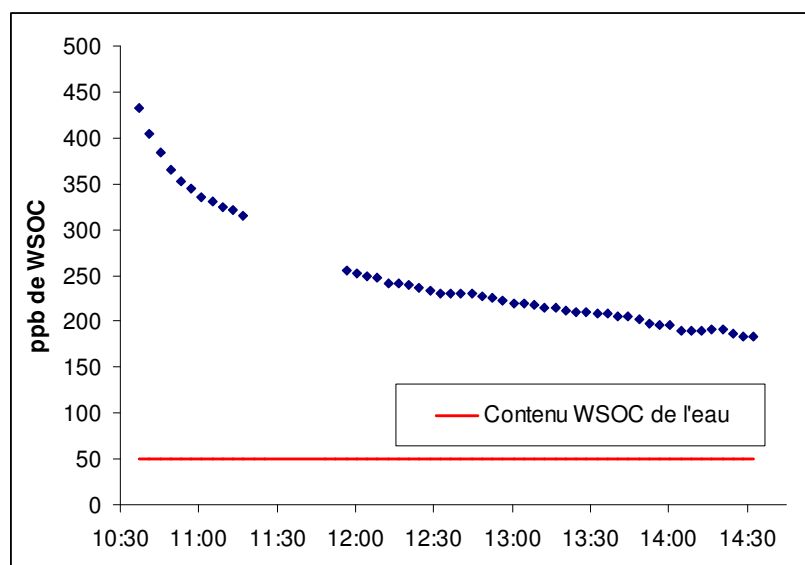


Figure 24 : Pollution en WSOC induite par la tubulure des pompes péristaltiques.

Remarque : les données manquantes correspondent à la période où l'instrument effectue une purge des seringues d'acides et d'oxydant avant de les remplir de nouveau. Ces essais confirment ce que notait Sullivan dans sa thèse (Sullivan 2006) : les pompes péristaltiques ne sont pas vraiment adaptées à la mesure du carbone soluble. L'unique solution, si l'on souhaite malgré tout effectuer des mesures avec ce type de pompes, est de réaliser des blancs très fréquemment (plusieurs par heures) afin de pouvoir corriger de cet effet de « relargage ».

➤ PILS de BMI

Ce collecteur commercialisé aux USA (Figure 25) est vendu déjà intégré. Il a été spécialement conçu et développé pour effectuer des mesures séquentielles (avec un passeur d'échantillons) et optimisé pour les vols avion. Il enregistre automatiquement tous les paramètres critiques permettant de suivre son bon fonctionnement (température, débit d'air...) et son logiciel de commande, vendu avec l'instrument, permet un contrôle à distance. Notons ici que cette intégration a toutefois un coût significatif (70 k€). Ici les pompes péristaltiques sont remplacées par des pompes à seringues et toute sa tubulure est en PEEK. Ce polymère (polyétheréthercétone) est thermostable, peu perméable et chimiquement inerte. En ce qui concerne l'analyse du carbone soluble, ce matériau ne donne pas lieu à des phénomènes de « relargage » et est donc adapté à la mesure WSOC.



Figure 25 : Photo du collecteur PILS de BMI.

Utilisation au LSCE

Au LSCE, nous utilisons ce collecteur essentiellement pour la mesure en ligne du WSOC. En raison de sa conception pour des vols avions, et non pour des mesures en ligne, un certain nombre de modifications ont dû être apportées à l'instrument PILS-BMI du LSCE. À notre demande, le constructeur a notamment dû adapter le logiciel de pilotage afin de rendre possible un fonctionnement en ligne de notre instrument.

➤ PILS modifié pour la mesure du carbone total

Il est issu d'une modification récente du collecteur PILS pour permettre la mesure de la concentration en OC (fractions WSOC et WIOC ; [Peltier et al., 2007](#)). La principale adaptation réalisée sur ce modèle concerne la modification de la collecte des aérosols hydratés qui ne se fait plus sur un plateau d'impaction, mais par un cyclone, ce qui réduit considérablement les dépôts de matière insoluble dans le système et rend donc possible la mesure quantitative de OC.

II.2.b Analyseurs

Tous ces collecteurs peuvent être associés à une grande variété d'analyseurs pour lesquels l'échantillon d'aérosol doit être en solution aqueuse. Nous présentons ici les deux principalement utilisés qui sont la chromatographie ionique et les analyseurs de carbone organique total.

➤ Chromatographie ionique

Le plus utilisé est la chromatographie ionique (IC) qui selon le type de colonne et d'éluant permet d'accéder aux ions majeurs : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} mais aussi d'autres espèces comme de petites molécules organiques (formate, oxalate, méthanesulfonate...). C'est d'ailleurs l'instrument qui a été couplé aux tout premiers collecteurs (voir par exemple [Simon et Dasgupta, 1995](#) ; [Khlystov et al., 1995](#)) et également le premier couplage qui a été réalisé avec le PILS, par [Weber et al. \(2001\)](#). Ce couplage avec le PILS a été utilisé pour réaliser la mesure en ligne et sans artefacts de la composition ionique des aérosols aussi bien au sol ([Orsini et al., 2003](#) ; [Kondo et al., 2007](#) ; [Taehyoung et al., 2008](#)) qu'en avion ([Lee et al., 2003](#) ; [Song et al., 2005](#)). Ce système a été comparé avec succès et à plusieurs reprises avec d'autres instruments permettant la mesure en temps quasi réel de la composition ionique des aérosols ([Drewnick et al., 2003](#) ; [Weber et al., 2003](#) ; [Takegawa et al., 2005](#)).

Instrumentation du LSCE

Que ce soit pour la mesure des anions ou des cations, nous utilisons des chromatographes de la gamme compacte de DIONEX (Figure 26). Totalement intégrés, ils sont faciles à déplacer et peu encombrants au regard des chromatographes modulaires de laboratoire et ce sont des instruments robustes adaptés à une utilisation « terrain ». Ils sont notamment prévus pour travailler sur de larges plages de température de 4 à 40 °C et pour des humidités relatives comprises entre 5 et 95 %.

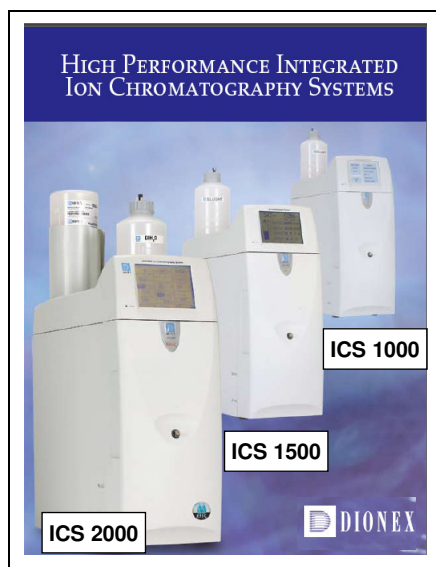


Figure 26 : Gamme de chromatographes ioniques DIONEX compacts (ICS 1000-1500-2000).

Les anions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) sont mesurés à l'aide d'un modèle « ICS2000 », doté de la technologie RFIC (Reagent Free Ion Chromatography), ce modèle permet la génération en ligne de l'éluant, évitant les préparations d'éluant souvent fastidieuses sur le terrain et sources importantes d'erreur (carbonatation des éluants basiques notamment). L'analyse est réalisée sur une précolonne AG11 et une colonne AS11 en 2 mm de diamètre. Le choix de cette colonne est motivé par la rapidité des analyses (chromatogrammes de l'ordre de 5 min pour les anions majeurs). Le diamètre de la colonne (2 mm au lieu de 4) est dicté par la consommation d'eau et d'éluant dans le système (autonomie prolongée à quatre jours au lieu d'un pour l'eau). Le supprimeur (ASRS300) a pour rôle d'éliminer les ions de l'éluant avant leur détection conductimétrique. Dans nos conditions de travail, la capacité de suppression donnée par le constructeur est de 37,5 $\mu\text{eq}/\text{min}$. Le détecteur est de type conductimétrique, sa résolution est de 0.00238 nS/cm, sa linéarité de 1 % et le bruit typiquement de ± 0.1 nS/cm. Enfin, la génération automatique d'éluant (KOH) dont dispose l'ICS2000 est capable de délivrer des concentrations très précises comprises entre 0.1 et 100 mM avec des incréments de 0.01 mM. En mode isocratique, il permet de modifier facilement la force de l'éluant et donc de répondre rapidement à tout changement des conditions de séparation chromatographique (modification des temps d'élution en raison du vieillissement de la colonne, modification de la pression du système...). Le programme d'élution mis au point au laboratoire permet d'obtenir un temps d'analyse de 5 minutes des anions majeurs (Cl , NO_3 , SO_4) pour une boucle d'injection de 100 μL . Notons que ce système de génération d'éluant rend également possible le travail avec un gradient d'élution. Nous avons ainsi développé un programme d'élution qui permet de séparer les molécules organiques légères (notamment le MSA) en une vingtaine de minutes et qui a été utilisé pour des mesures en atmosphère marine.

Les cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) sont mesurés à l'aide d'un modèle « ICS 1500 », qui contrairement à « l'ICS 2000 », n'a pas la génération automatique d'éluant. Pour la mesure des cations, la génération automatique d'éluant n'est pas nécessaire en raison de la grande stabilité du MSA (Acide méthane sulfonique, utilisé comme éluant) et de la bonne séparation des cations en mode isocratique. Les précolonnes et colonnes utilisées sont des CG12/CS12 en 2 mm de diamètre. Là encore, le choix de ces colonnes (et de leurs diamètres) est dicté par la rapidité des chromatogrammes (5 min) et la faible consommation d'éluant. La boucle d'injection est de même taille que sur l'instrument anionique (100 μL).

Les deux instruments de chromatographie sont commandés par le logiciel vendu par DIONEX depuis 1996 et appelé Chromeleon dont nous utilisons la version 6.8. Elle permet à la fois le contrôle, l'acquisition et le traitement des données (intégration des pics) ainsi que le suivi en temps réel de la variation des concentrations des ions, mesurées par le système PILS-IC, sur plusieurs heures. Le premier couplage PILS-IC au LSCE a été réalisé avec le collecteur « LSCE » et utilisé avec succès sur une campagne de mesures en région parisienne en décembre 2006 à laquelle j'ai activement participé (d'Argouges et al., EGU, 2007). Ce travail de qualification d'un système PILS-IC réalisé tout au début de ma thèse m'a permis d'acquérir une forte expertise dans l'utilisation en routine de cet instrument.

Le Tableau 15 rassemble les caractéristiques techniques de la mesure PILS-IC du LSCE.

Système	PILS-IC
Modèle	Chromatographes DIONEX (ICS1500 & ICS2000)
Configuration	Colonne/précolonne 2mm (AS11HC/AG11HC) & (CS12HC/CG12HC)
Suppresseur	ASRS & CSRS
Boucle	100 µl
Limite de détection	Fonction des ions, autour de 10 ng/m ³
Incertitude	10 % (voir détail plus loin)
Espèces analysées	Chlore, nitrate, sulfate, Sodium, Ammonium, Potassium, Calcium
Temps d'analyse	5 minutes

Tableau 15 : Caractéristiques techniques de la mesure PILS-IC.

➤ Analyseur de carbone organique

Les spécificités du collecteur PILS (notamment la faible dilution de l'échantillon aérosol solubilisé) ont permis de l'adapter à des mesures en ligne de carbone organique soluble WSOC au sol (Sullivan et al., 2004 ; Sullivan et al., 2006a) et en avion (Sullivan et al., 2006b). Elles ont été testées dans différents environnements notamment au Japon (Miyazaki et al., 2006 ; Kondo et al., 2007) et à Mexico (Sorooshian et al., 2007). Ce système a été optimisé et intégré pour permettre une mesure « off-line » (avec passeur d'échantillon) sur plate-forme aéroportée (Sorooshian et al., 2006) ; temps de transit et effet de mémoire ont ainsi été optimisés pour répondre aux spécificités de ces mesures avion. Ce développement est aujourd'hui disponible auprès de la société BMI In corporation aux États-Unis (www.brechtel.com).

Afin d'affiner la description chimique de la fraction soluble, des séparations en amont de la mesure TOC en utilisant la technique de la chromatographie d'exclusion (SEC) ont également été rapportées par la même équipe (Sullivan et al., 2006). Cette dernière méthode permet de séparer l'échantillon obtenu en sortie du PILS en deux groupes : d'une part les saccharides, amines, certains acides carboxyliques à moins de 4-5 atomes de carbones fortement hydrophiles et d'autre part les phénols, nitrates organiques, acides cycliques, acides carboxyliques plus lourds et plus hydrophobes.

Instrumentation du LSCE

L'Analyseur TOC utilisé au LSCE est un système Sievers modèle 900, instrument similaire à celui employé par l'équipe de R. Weber pour la mesure en ligne du carbone soluble. Le fonctionnement de l'instrument a été présenté dans les paragraphes précédents, puisqu'il est également utilisé pour la mesure au laboratoire. Fondamentalement, son fonctionnement interne n'est pas modifié pour travailler en ligne, mais il n'est prévu dans ce mode que deux applications :

- ✓ prélèvement de l'échantillon via son « On-Line Sample System » (IOS) qui nécessite, par construction, de travailler avec des débits de 30 à 300 mL/min, et donc incompatibles avec le PILS dont le débit maximum d'utilisation est autour de 1.5mL/min ;
- ✓ prélèvement de l'échantillon dans un récipient via la pompe interne du TOC en désactivant la mesure de débit de l'IOS ;
- ✓ c'est cette dernière option qui est adaptée pour permettre la mesure de WSOC en ligne.

Les caractéristiques de la mesure en ligne du carbone organique soluble au LSCE sont résumées ci-dessous (Tableau 16)

Système	Mesure du carbone organique soluble (WSOC)
Modèle	PILS(BMI) TOC (sievers 900)
Configuration	Mesure en ligne
Limite de détection	1 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ de WSOC
Incertitude	10 % pour des valeurs $> 2 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ (voir détails plus loin)
Espèces analysées	WSOC (carbone organique soluble)
Fréquence d'analyse	4 minutes

Tableau 16 : Caractéristiques techniques du PILS-TOC.

III Parc instrumental pour fermetures chimiques et optiques

L'objectif des campagnes de mesures étant d'une part de reconstruire la masse et les propriétés optiques de la fraction fine de l'aérosol et d'autre part d'étudier les processus rapides de formation et transformation de ces aérosols aux courtes échelles de temps, les instruments choisis pour créer notre ensemble instrumental doivent permettre de :

- ✓ mesurer les espèces majeures de la fraction fine de l'aérosol ($\text{PM}_{2.5}$) sur des pas de temps de quelques minutes ;
- ✓ minimiser autant que possible les artefacts liés aux prélèvements sur filtres ;
- ✓ obtenir de mesures quantitatives avec le minimum d'incertitudes et de coefficients de correction.

III.1 Choix des instruments du parc instrumental

Le cœur de cet « ensemble instrumental de chimie rapide » est constitué de trois instruments permettant respectivement d'accéder à la composition en ions, en carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC), et enfin à la fraction de carbone organique soluble (WSOC) de l'aérosol. Nous avons choisi de mettre l'accent sur le développement d'une mesure de WSOC parce qu'il a été montré récemment ([Dotcherty et al., 2008](#)) que la fraction soluble du carbone organique (WSOC) représentait une part importante, voir majoritaire de l'aérosol organique, et plus particulièrement de sa fraction secondaire ([Weber et al., 2007](#)). Dans un contexte où les mécanismes de formation de cet aérosol organique sont encore mal connus ([Fuzzi et al., 2006](#)), la mesure en temps réel de la fraction soluble (WSOC) semble donc être un outil potentiellement puissant pour améliorer la compréhension de ces processus. Le collecteur PILS a été choisi principalement en raison de sa capacité à mettre en solution les aérosols avec une très faible dilution comparée aux autres systèmes existants et à sa capacité à collecter quantitativement l'aérosol ultra-fin. C'est également un collecteur relativement solide (métal et plastique) ce qui représente un réel avantage pour le terrain.

III.1.a PILS-IC

C'est le PILS d'APPLIKON que nous avons utilisé pour ces mesures. Nous avons opté pour des analyseurs de chromatographie compacts de DIONEX (présenté plus haut), en raison de leur robustesse, et de leur fiabilité. La rapidité de la mesure ionique (5 min) et les faibles temps de séjours dans le collecteur font que cet instrument PILS-IC a des temps de réponse courts permettant d'envisager l'installation de deux lignes de prélèvement avec des coupures différentes (par exemple $PM_{2.5}$ et $PM_{0.25}$) qui sont alternativement échantillonnées et analysées par le système PILS-IC. Le changement de ligne étant automatisé grâce à une vanne à commande électrique (Figure 27). Une telle mesure séquentielle permet d'accéder à une information sur les relations entre granulométrie et composition chimique (voir [Sciare et al., 2009](#)).

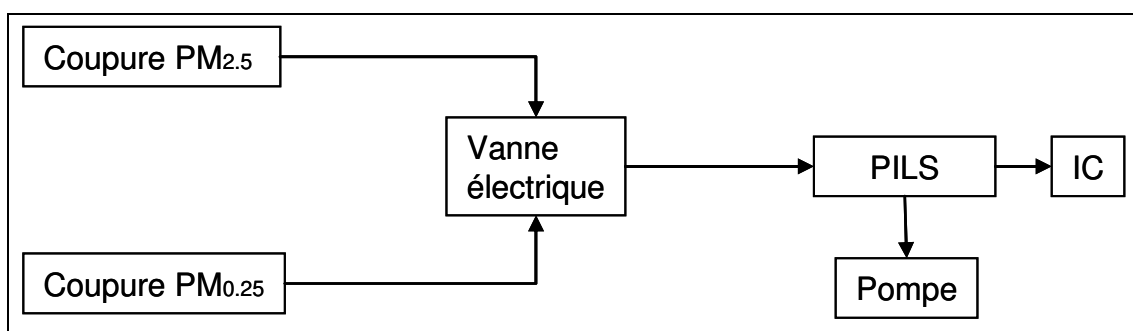


Figure 27 : Schéma du montage pour mesures séquentielles ($PM_{2.5}$ & $PM_{0.25}$) PILS-IC.

III.1.b PILS-TOC

Pour la mesure du carbone organique soluble, nous avons utilisé le PILS de la société BMI plus adapté à la mesure du carbone organique, associé au TOC900 de SIEVERS. Ce détecteur, en plus de sa mesure « en ligne » toutes les 4 minutes offre la possibilité de travailler en « fast mode » (4s) ce qui permet d'envisager des mesures aéroportées.

III.1.c EC-OC Sunset Field Analyzer

Pour la mesure de la fraction carbonée de l'aérosol fin ($PM_{2.5}$), il n'existe pas encore de mesure continue disponible. Nous avons donc fait le choix d'utiliser la mesure semi-automatique du carbone à partir du EC-OC Sunset Field Analyzer. Cet instrument permet d'accéder à des mesures horaires des fractions de carbone suie (EC) et organique (OC) de l'aérosol.

III.2 Instruments de mesure du PM_{2.5} et des propriétés optiques

III.2.a TEOM-FDMS

➤ Principe de fonctionnement

Le TEOM-FDMS (Figure 28) est un instrument permettant la mesure, sur le terrain, sans artefact, et en temps quasi réel (à l'échelle de quelques minutes) de la masse des aérosols (PM). Il est, aujourd'hui, un des instruments de mesure des aérosols les plus utilisés à travers le monde et notamment dans de nombreux réseaux de suivi de la qualité de l'air. Le système TEOM (sans module FDMS) a été développé par la société Rupprecht & Pataschnik il y a bientôt une vingtaine d'années. Il est aujourd'hui commercialisé par la société Thermo Environment et sa dernière évolution (TEOM-FDMS) permet une détermination sans artefacts de masse des aérosols grâce à un système de mesure quantitative de la fraction semi-volatile des aérosols (voir par exemple [Sciare et al., 2007](#) ; [Favez et al., 2007](#) ou [Grover et al., 2008 b](#)).



Figure 28 : Photo du TEOM-FDMS.

Le TEOM (Tapered Element Oscillation Microbalance) est composé d'une microbalance utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle et d'un microprocesseur. Les particules sont collectées sur un filtre placé au sommet du cône. En augmentant la masse du système, elles produisent une décroissance de sa fréquence naturelle de vibration ([Patashnick and Rupprecht, 1991](#)). Cette variation de fréquence est enregistrée en continu et convertie en variation de masse par le microprocesseur. Pour pouvoir mesurer correctement cette masse, l'aérosol doit être sec et la méthode d'assèchement des particules dans le TEOM a longtemps été l'utilisation d'un système de chauffage à 50 °C sur la ligne d'entrée. L'inconvénient majeur de cette méthode est la volatilisation d'une part importante de la fraction semi-volatile des aérosols (dont le nitrate d'ammonium).

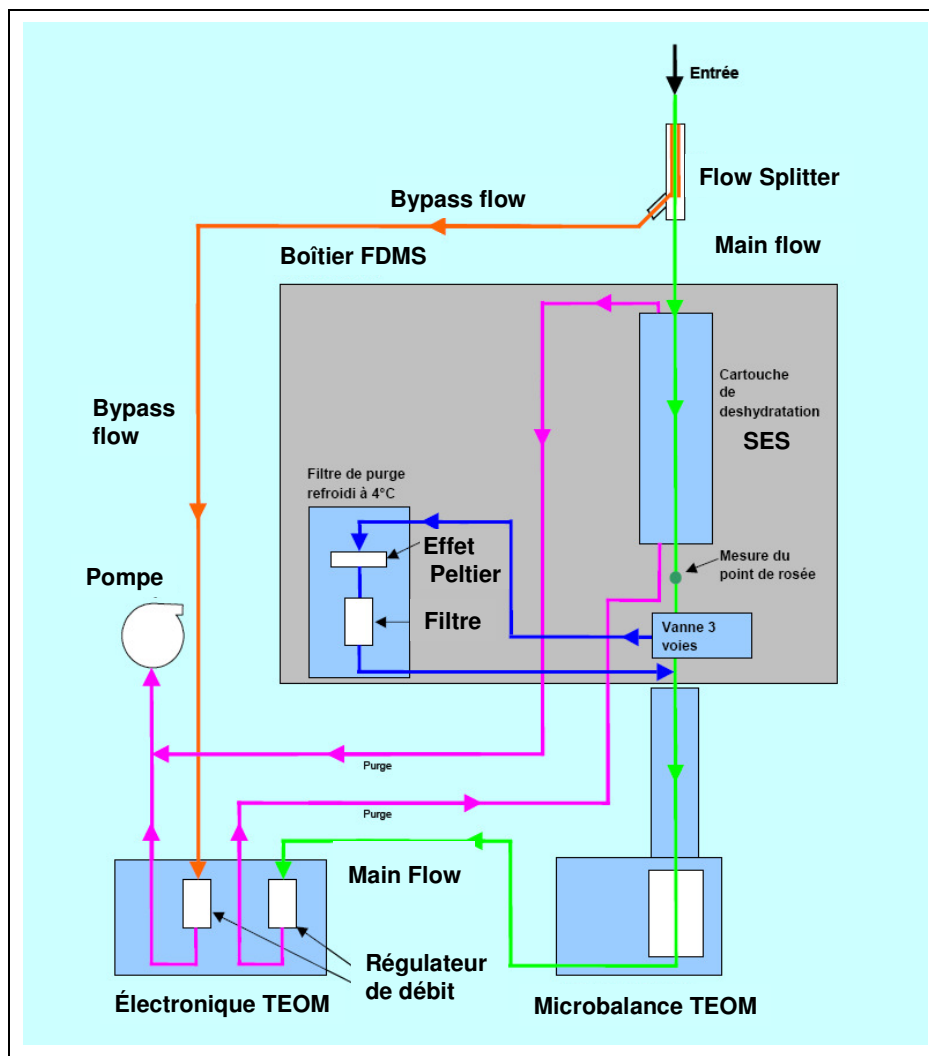


Figure 29 : Schéma de fonctionnement du TEOM-FDMS.

Pour pallier cet artefact de prélèvement, les instruments TEOM récents ont été équipés d'un module SES (Sample Equilibration System, Figure 29) qui permet de maintenir l'humidité relative inférieure à 25 % tout en gardant à 30 °C la température en entrée de ligne. Une seconde amélioration de la mesure PM consiste à ajouter au TEOM un module FDMS (Filter Dynamic Measurement System, Figure 29). Le FDMS permet d'effectuer deux mesures successives. Dans un premier temps, l'échantillon s'accumule sur le filtre et l'augmentation de masse due au dépôt d'aérosol est enregistrée. Dans un deuxième temps, de l'air zéro (sans aérosol) passe dans le système et la perte de masse du filtre due au départ des semi-volatils est enregistrée. En combinant les deux mesures successives, on obtient donc une mesure sans artefact de la masse de l'aérosol non hydraté.

➤ Utilisation au LSCE

Courant 2004, le LSCE a fait l'acquisition d'un de ces nouveaux systèmes TEOM-FDMS (Figure 28); le TEOM étant un modèle 1400 (Rupprecht & Pataschnik) équipé d'un FDMS (modèle 8500). Cet instrument est un des pivots du parc instrumental de chimie de terrain puisqu'il permet de réaliser, à l'échelle horaire, des exercices de fermeture du bilan de masse.

Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 17.

Système	R & P TEOM-FDMS
Modèle	1400-8500
Limite de détection	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Incertitude	5 %
Espèces analysées	Masse de l'aérosol incluant les semi-volatils
Sensibilité	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Temps d'analyse	Moyenne glissante d'une heure toutes les 6 minutes

Tableau 17 : Caractéristiques techniques du TEOM-FDMS.

III.2.b Compteur optique (Grimm)

La mesure optique de granulométrie par OPC (Optical Particulate Counter) permet de couvrir un spectre granulométrique de particules ayant un diamètre allant d'environ 0.3 μm à plusieurs microns. Ce spectre granulométrique couvre l'essentiel de la masse des aérosols dans les modes PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, et PM_{10} (conversion d'une distribution en nombre en distribution en volume).

Cette spécificité est largement utilisée au LSCE pour compléter les mesures massiques faites par ailleurs par TEOM-FDMS ; ces dernières servant à « calibrer » les mesures massiques dérivées du compteur optique. Cette calibration consiste à déterminer expérimentalement un coefficient de proportionnalité entre l'intégrale de la distribution volumique des aérosols secs (humidité relative < 40 %) mesurés par OPC (aérosols considérés sphériques) et la masse d'aérosol déterminée avec le TEOM-FDMS. Ce coefficient de calibration dépend non seulement de la masse volumique des aérosols, mais également de la prise en compte de la fraction inférieure à 0.3 μm non détectée par OPC. L'obtention d'une humidité relative inférieure à 40 % en entrée d'OPC est réalisée, comme pour la mesure néphélométrique, à partir d'un desséchant à silicagel (Model 3062, TSI Incorp., USA). L'utilisation d'un OPC (en lieu et place d'un TEOM-FDMS) présente de nombreux avantages : temps de réponse (6 s à 1 min contre 6 min en moyenne mobile horaire pour le TEOM-FDMS), une plus grande sensibilité (de l'ordre du ng/m^3), une gamme de tailles étendue (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}), une grande portabilité, et (comme pour le TEOM-FDMS) une capacité à mesurer quantitativement les espèces semi-volatiles. Les deux OPCs disponibles au LSCE sont des compteurs GRIMM (modèle 1.108, Figure 30) couvrant la gamme granulométrique 0.3-20 μm sur 15 canaux à un débit de 1.2 L/min.



Figure 30 : Photo du GRIMM (modèle 1.108).

Le tableau ci-dessous (Tableau 18) rassemble les caractéristiques des OPC utilisés au LSCE.

Système	Mesure optique de granulométrie (OPC)
Modèle	Portable dust Monitor GRIMM, modèle 1.108
Caractéristiques	15 canaux de 0.3 à 20 µm
Configuration	Fonctionnement en ligne (pompe intégrée) à 1.2 L/min
Limite de détection	1 particule/L
Incertitude	< 2 %
Sensibilité	1 particule/L
Résolution temporelle	6 s – 1 min
Calibration	Interne

Tableau 18 : Caractéristiques techniques de l'OPC GRIMM.

III.2.c Néphélomètre

Cet instrument permet la mesure du coefficient de diffusion des particules (σ_{sp}).

➤ Définition de σ_{sp}

L'atténuation de la lumière par l'air ambiant est due à la fois à des phénomènes d'absorption et de diffusion par les gaz et les particules. Le coefficient d'extinction σ_{ext} est donc la somme des coefficients d'absorption et de diffusion. L'atténuation peut être directement relié à la visibilité selon l'Équation I:

$$L_v = \frac{K}{\sigma_{ext}}$$

Équation I : Relation entre visibilité et coefficient d'extinction.

Avec :

- ✓ L_v : la visibilité exprimée en km ;
- ✓ σ_{ext} : le coefficient d'extinction exprimé en Mm^{-1} ;
- ✓ K : le coefficient de Koschmieder, compris entre 3 et 3.9 et lié au seuil de contraste de l'œil humain.

Dans l'air, l'atténuation de la lumière liée à l'absorption est essentiellement due à NO_2 pour les gaz et au BC pour les particules. En dehors de cas où les concentrations de ces deux polluants sont excessivement élevées, ce phénomène d'absorption est négligeable devant la diffusion directement mesurée par le Néphélomètre. Le résultat final donné par l'instrument est le coefficient de diffusion uniquement lié aux particules (σ_{sp}). Il est obtenu en retirant à la mesure totale de diffusion la diffusion des gaz, mesurée en utilisant un filtre total. En milieu urbain, la diffusion des particules sera largement supérieure à la diffusion des gaz et de ce fait σ_{sp} devient alors un bon indicateur de la visibilité.

➤ Utilisation au LSCE

L'utilisation principale faite au LSCE de ces mesures se fait essentiellement à travers un modèle simple de « reconstruction du coefficient de diffusion » basé sur l'hypothèse d'un mélange externe des particules et d'efficacités optiques « sèches » constantes (Malm et al., 1994, 2000). Ce modèle peut-être utilisé pour reconstruire le coefficient de diffusion, suivant l'Équation II :

$$\sigma_{sp} = \sum \alpha_x [X]$$

Équation II : Reconstruction du coefficient de diffusion.

Où α_x est l'efficacité optique de l'espèce chimique X, et [X] sa concentration atmosphérique. Cette équation va nous permettre d'identifier les contributions respectives des espèces chimiques à la dégradation de la visibilité. Cette équation peut être également utilisée a posteriori, pour dériver une fraction chimique de l'aérosol comme illustré dans Sciare et al. (2008), pour le calcul de [POM] avec une résolution de 5 min, ou encore comme dans Sciare et al. (2009) pour le calcul de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + [\text{NH}_4\text{NO}_3]$ avec une résolution horaire. L'avantage de cette méthode de reconstruction optique est que la mesure de (σ_{sp}) est rapide (typiquement 1-5min), sensible (concentrations en $\text{PM}_{2.5}$ de l'ordre de 25 ng/m^3), et n'est pas soumise aux artefacts liés à l'échantillonnage et analyse de certaines espèces chimiques (nitrate d'ammonium, aérosols organiques).

Les néphélomètres du LSCE sont des modèles M9003 d'ECOTECH (Australie, Figure 31), choisis en raison d'un coût modéré (10 k€) et d'un débit de fonctionnement (2 L/min) permettant d'assécher l'air en entrée de manière relativement simple. Sur ces instruments, le coefficient de diffusion (σ_{sp}) est donné pour une température standard de 0 °C (norme américaine).



Figure 31 : Photo du Néphélomètre M9003 d'ECOTECH.

Les deux instruments du laboratoire n'ont pas exactement la même longueur d'onde de travail (520 et 525 nm). Une correction est donc nécessaire pour rendre les 2 jeux de données comparables.

Par ailleurs, la mesure optique (σ_{sp}) est particulièrement sensible à l'humidité relative, l'adsorption d'eau sur les aérosols hygroscopiques augmentant fortement la diffusion de la lumière par les aérosols. Afin de s'affranchir de l'influence de cette eau en phase particulaire, l'air mesuré est asséché pour atteindre des humidités relatives inférieures à 40 % à l'aide de système desséchant à silicagel (dryer model 3062, TSI Incorp., USA). La perte d'espèces semi-volatiles dans l'instrument est limitée en minimisant l'écart de température entre la cellule de mesure et l'air ambiant. Des blancs instrumentaux (air zéro sans particules) sont réalisables de façon automatique et permettant de mieux contraindre toute dérive éventuelle.

-Outils de caractérisation de la composition chimique de l'aérosol-

Les instruments sont systématiquement calibrés au LSCE avant et après chaque campagne de mesure pour s'assurer de leur bon fonctionnement. Les standards utilisés sont : CO₂ et Heptafluoropropane (FM200) afin de couvrir une large gamme de σ_{sp} .

Les caractéristiques sont présentées ci-dessous (Tableau 19) :

Système	Néphélomètres
Modèle	ECOTECH M9003
Limite de détection	1 Mm-1 sur 30 s
Incertitude	5 %
Paramètre analysé	coefficient de diffusion des particules (σ_{sp}) à $\lambda=520$ ou 525 nm
Sensibilité	0.01 Mm-1
Temps d'analyse	5 minutes
Calibration	CO ₂ /Heptafluoropropane et FM200

Tableau 19 : Caractéristiques techniques des Néphélomètres.

III.3 Exercices de fermeture

III.3.a De la Masse

Lors de nos campagnes sur le terrain, nous avons accès à une mesure directe de la masse par le TEOM-FDMS que l'on peut comparer à la somme des composants chimiques mesurés en parallèle à partir de notre ensemble instrumental de chimie. Certaines hypothèses sont néanmoins nécessaires pour cela, et concernent principalement les facteurs de conversion OC-POM et Ca-poussières terrigènes. Le coefficient OC-POM permet de convertir une masse mesurée de carbone en une masse de matière organique. Le coefficient Ca-poussières terrigènes permet quant à lui d'évaluer la masse de poussières à partir de la mesure du calcium. La précision avec laquelle la masse PM_{2.5} sera reconstruite à partir de la chimie rapide est un témoin à la fois de la validité des hypothèses émises (sur les facteurs de conversion) et de la qualité des mesures de chimie rapide fournies par l'ensemble instrumental (mesures précises et faibles barres d'erreurs). Lors des campagnes de mesures, des valeurs approximatives de ces coefficients sont utilisées, valeurs issues de la connaissance de l'équipe sur celles habituellement rencontrées pour le type de milieu étudié. Ces valeurs permettent de vérifier sur place lors de l'expérimentation la bonne marche de l'ensemble instrumental et sa fiabilité. Par la suite, des valeurs plus proches des valeurs réelles seront obtenues en analysant finement les données lors du retour au laboratoire. L'exemple présenté ici a été obtenu sur le terrain lors de la campagne de Pékin en août 2007. La masse PM_{2.5} calculée à partir de la chimie peut être écrite comme suit (Équation III) :

$$PM_{Chimie} = [Na^+] + [NH_4^+] + [K^+] + [Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [EC] + a.[OC] + b.[Ca^{2+}]$$

Équation III : Calcul du PM_{2.5chimie}.

Où a est le coefficient OC-POM permettant de passer d'une masse de carbone organique ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$) contenu dans l'aérosol à une masse de matière organique particulaire (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ce coefficient est généralement pris entre 1.4 et 2 selon l'origine de l'aérosol, proche des sources d'émissions, la valeur est généralement plus basse que si l'on a à faire à un aérosol ayant déjà vieilli. Pour cette étude, nous avons pris une valeur de 1.8. Le coefficient Ca-poussière (b) permet d'évaluer la masse de poussières terrigènes à partir de la teneur en calcium soluble de l'aérosol, la valeur retenue ici est de 11 (Guinot 2006 et références incluses).

Pour cette reconstruction, le choix a été fait de placer la mesure $PM_{2.5}$ (TEOM-FDMS) sur l'axe des x puisqu'elle représente la mesure de référence et reste la moins entachée d'incertitudes. Le TEOM-FDMS donnant des moyennes horaires glissantes toutes les 6 minutes, nous n'avons donc retenu qu'une valeur par heure choisie pour que le pas de temps soit identique à celui des autres instruments. Comme rapporté (Figure 32), pour nos 264 points, la pente obtenue est de (0.82 ± 0.01) pour un coefficient de corrélation (r^2) de 0.97 et une ordonnée à l'origine de $(-5.8 \pm 1) \mu g/m^3$. Ces résultats montrent que l'ensemble instrumental de chimie rapide qui a été choisi et développé au LSCE permet de fournir des données horaires de grande qualité et de fermer la masse (à moins de 20 %) sur ce pas de temps.

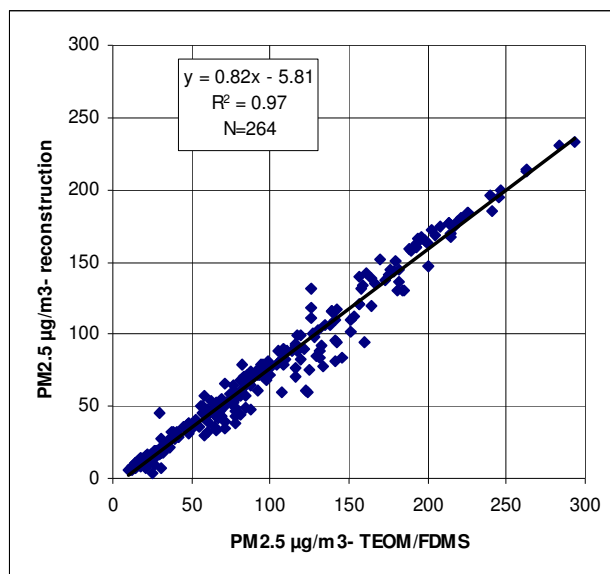


Figure 32 : Comparaison masse TEOM-FDMS & masse reconstruite (chimie rapide).

III.3.b Des propriétés optiques

Il est possible moyennant certaines hypothèses sur les efficacités sèches de diffusion (exprimées en m^2/g), de reconstruire le coefficient de diffusion des particules (σ_{sp}), à partir des mesures parallèles de chimie de notre ensemble instrumental. Le coefficient de diffusion particulaire reconstruit peut s'écrire (Équation IV) (pour une humidité relative <20 %) :

$$\sigma_{sp-chimie} = \alpha_{AN} \cdot [NH_4NO_3] + \alpha_{AS} \cdot [(NH_4)_2SO_4] + \alpha_p \cdot 11 \cdot [Ca^{2+}] + \alpha_{POM} \cdot 1.8 \cdot [OC]$$

Équation IV : Reconstruction de $\sigma_{sp-chimie}$.

Où : α_{AN} , α_{AS} , α_p et α_{POM} sont respectivement les efficacités des particules sèches de nitrate d'ammonium, de sulfate d'ammonium, des poussières et de la matière organique. En première approximation sur le terrain, ils sont pris égaux à 4, 4, 1 et 5 respectivement selon la méthodologie utilisée pour le réseau IMPROVE aux États-Unis et présentée en détail sur leur site Internet : (<http://vista.cira.colostate.edu/improve/Tools/ReconBext/reconBext.htm>).

Il est important de rappeler que ce calcul n'est valable que si la mesure a été effectuée sur un aérosol sec ($RH < 20\%$) afin de s'affranchir de l'adsorption d'eau sur les particules. Notons également que les efficacités sèches sont partiellement dépendantes de la chimie de l'aérosol et que les valeurs utilisées aux États-Unis ne sont pas forcément exactement transposables à Pékin où les sources d'aérosols sont très différentes. Malgré tout, la (Figure 33) qui présente la régression entre le σ_{sp} reconstruit et mesuré montre bien que les résultats obtenus avec ces approximations sont tout à fait cohérents. Le choix de placer les mesures du Néphélomètre sur l'axe des abscisses est justifié à la fois par le fait qu'il est ici considéré comme mesure de référence et qu'il est le moins entaché d'incertitudes. La pente obtenue pour nos 170 points de mesures est de (1.08 ± 0.02) , l'ordonnée à l'origine de $(18. \pm 9.2) \text{ Mm}^{-1}$ et le coefficient de corrélation r^2 de 0.95.

L'ensemble de ces valeurs (pente proche de 1, ordonnée à l'origine faible au regard des valeurs mesurées (valeur minimum de 52.8, médiane à 330.4) et r^2 de 0.95 permet donc de montrer, là aussi lors de l'expérimentation la cohérence de l'ensemble instrumental qui a permis cette reconstruction.

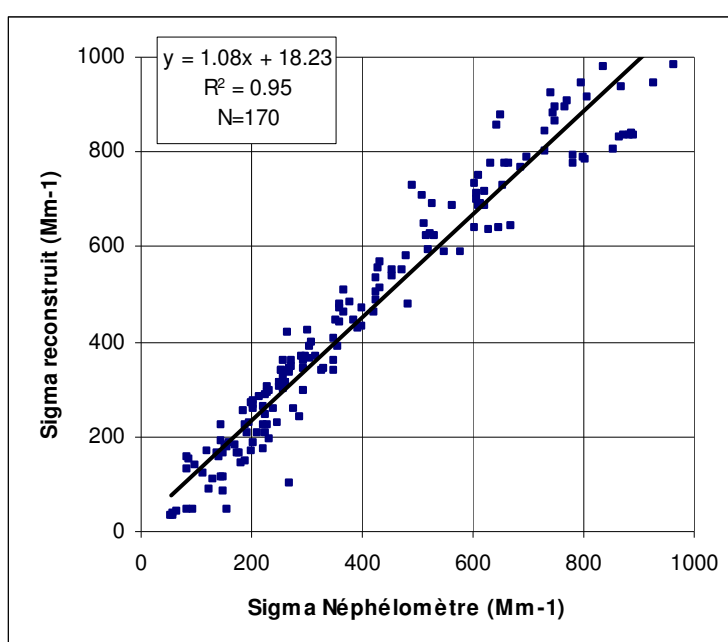


Figure 33 : Comparaison σ_{sp} Néphélomètre & σ_{sp} reconstruit (chimie rapide).

IV Conclusion

Les fermetures satisfaisantes obtenues avec l'ensemble instrumental de chimie rapide du LSCE pour la masse et les propriétés optiques valident les choix technologiques effectués tout au long du montage de ce « paquet d'instruments ». Ce travail n'aurait pas été possible sans la maîtrise des techniques classiques sur filtre qui sont largement employées pour la qualification des mesures en ligne. Les exercices de fermeture confirment la qualité du travail d'optimisation réalisé en amont ainsi que celle des études détaillées des sources d'erreurs pour chacun des instruments de cet ensemble. La description des différentes méthodes permet de poser les bases du travail de qualification par la connaissance des capacités et limites de chacune des méthodologies disponibles. Le détail de la mise au point des instruments utilisés pour la mesure en ligne ainsi que la réduction des erreurs et le calcul des incertitudes les concernant font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II : Optimisation et qualification

Les trois instruments de l'ensemble instrumental permettant d'accéder à la chimie de l'aérosol (PILS-IC, PILS-TOC, EC-OC Sunset Field Analyzer) ont demandé un important travail d'optimisation afin de les rendre opérationnels. Chacun de ces instruments a été qualifié à partir de techniques indépendantes qui permettent la mesure des mêmes composantes chimiques. Tous ont fait l'objet d'une évaluation détaillée des incertitudes de mesure. C'est l'ensemble de ces travaux qui est rapporté ici.

I Optimisation des instruments

I.1 Instrument PILS-IC

I.1.a Choix et régulation des débits

Le couplage entre le collecteur PILS et les analyseurs de chromatographie ionique repose essentiellement sur le choix des débits d'air et d'eau du collecteur.

➤ Débit d'air

Le débit d'air est fixé autour de 15 L/min en raison de la géométrie du collecteur, mais pour effectuer une mesure de précision, il doit être soigneusement régulé afin de connaître les volumes échantillonnés. Cette régulation était dans un premier temps effectuée via un orifice critique. À la suite de tests, il a été remplacé par une vanne de régulation qui permet à l'utilisateur de choisir son débit. D'autre part, cette régulation à l'aide d'une vanne s'est également révélée légèrement plus stable dans le temps que l'orifice critique comme en témoignent les valeurs suivantes (Tableau 20):

	Orifice critique	Vanne de contrôle
Nombre de points de mesure dans l'heure	15	15
Débit moyen	15.36	15.7
Écart type	0.39	0.22
%	2.56	1.4

Tableau 20 : Comparaison des types de régulation pour la stabilité du débit d'air.

➤ Débits d'eau

Le collecteur PILS a deux débits d'alimentation en eau : celui qui sert à la production de vapeur et celui qui permet la mise en solution de l'aérosol par rinçage du plateau d'impaction.

Des raisons de géométrie imposent un débit d'eau de production de vapeur aux alentours de 1 à 1.5 mL/min. Ceci permet d'assurer la production de vapeur en quantité suffisante pour grossir l'aérosol sans pour autant avoir une accumulation d'eau liquide dans la chambre de sursaturation du PILS.

En revanche, l'alimentation en eau pour le rinçage du plateau doit être optimisée afin de trouver, pour un environnement de mesure donné, le meilleur compromis entre les paramètres suivants :

- ✓ absence de bulles ;
- ✓ rinçage et remplissage correct des boucles des IC ;
- ✓ temps de transit et temps de réponse du système ;
- ✓ concentration de l'échantillon liquide par rapport aux limites de détections des IC ;
- ✓ temps de vie des tubulures.

Selon le type d'utilisation, certains de ces critères seront plus ou moins primordiaux. Ainsi, pour un travail aéroporté les temps de réponse seront-ils cruciaux alors que pour un travail avec de très faibles concentrations atmosphériques, c'est l'obtention d'une faible dilution de l'échantillon qui prendra le pas. Avec des pompes péristaltiques, une augmentation du débit est obtenue en augmentant la vitesse de rotation de la pompe ce qui améliore les temps de transit, évite la formation de bulles d'air dans le collecteur et permet de remplir un plus grand volume de boucle d'injection pour les chromatographies, mais entraîne également une plus forte dilution de l'aérosol et une usure plus rapide des tubulures. Si le choix est fait d'utiliser un diamètre plus grand, la fatigue des matériaux est moindre, mais on augmente fortement le volume de mélange et donc du temps de réponse de l'instrument. Dans le cadre de cette étude en mégapoles, nous avons fait le choix de travailler aux alentours de 0.36 mL/min avec des tubulures de pompe péristaltique de diamètres 0.64 mm. Cela correspond à des vitesses de pompe péristaltiques de 10 tours par minute. Ainsi réglé, le collecteur fournit un débit d'échantillon régulier et sans bulles qui permet d'avoir en moyenne 0.18 mL/min pour chaque chromatographes et donc de rincer chaque boucle environ trois fois avant analyse.

I.1.b Protection de la pompe : assèchement du flux d'air

L'air qui quitte le collecteur est saturé en vapeur d'eau qui a tendance à condenser dans la suite du circuit et en particulier dans la pompe et le compteur Gallus. Pour limiter cette condensation, plusieurs systèmes ont été testés. Nous avons ainsi utilisé un, puis deux vases d'expansion, ajouté un serpentin, tenté de refroidir la sortie d'air à 4 °C... La complexification du système d'assèchement compliquait fortement l'utilisation sur le terrain de l'instrument, mais n'entraînait pas d'augmentation significative du volume d'eau récupéré avant le passage dans la pompe (au mieux une dizaine de mL en plus sur des volumes de l'ordre de 150 mL...). Le système le plus simple composé d'un unique vase d'expansion a donc finalement été retenu pour cette étude. Notons ici que l'instrument intégré « PILS-BRECHTEL » est pareillement équipé d'un unique vase d'expansion qui n'évite pas la condensation d'eau dans la pompe.

I.1.c Optimisation des programmes d'élution pour l'analyse IC

Des études de programmes d'élution pour l'analyse des cations et des anions ont été réalisées au cours de ma première année de thèse. Elles ont permis d'optimiser la durée des chromatogrammes à 20 minutes pour l'analyse PILS-IC des espèces formate, méthanesulfonate, chlore, nitrate, sulfate, oxalate, phosphate. L'analyse des anions majeurs (uniquement chlore, nitrate, sulfate) a été optimisée à 5 minutes, durée identique à celle de l'analyse des cations majeurs (sodium, ammonium, potassium, magnésium et calcium).

I.1.d Mise au point des protocoles de réalisation des blancs

Pour toute mesure, la réalisation de blancs est incontournable. Dans le cas de la mesure PILS-IC, ces blancs peuvent être réalisés à plusieurs niveaux. Un premier type de contrôle consiste à injecter manuellement dans les chromatographes un échantillon de l'eau qui alimente le collecteur PILS. Ce type de contrôle permet de vérifier la qualité de l'eau employée, mais ne renseigne pas sur les autres phénomènes pouvant générer un signal de blanc. Pour obtenir une mesure du bruit généré par l'ensemble du système, la méthodologie la plus efficace consiste à mettre en place un filtre total en entrée de ligne (en amont des denuders) tout en laissant fonctionner normalement le système PILS-IC. Cela engendre peu de perturbations et permet d'acquérir une valeur de blanc dans des conditions très proches de la mesure atmosphérique. La valeur de blanc ainsi obtenue servira de référence et sera systématiquement soustraite aux mesures atmosphériques.

L'expérience montre qu'une part importante de ce « blanc dynamique » est liée au vieillissement des denuders acide et base (diminution du rendement de piégeage des gaz acides/basiques). C'est pour cette raison que des blancs dynamiques sont toujours réalisés avant et après changement des denuders (tous les deux trois jours en conditions de pollution modérée).

I.2 Instrument PILS-TOC

I.2.a Optimisation du couplage du collecteur et de l'analyseur

Le couplage de l'instrument de TOC en phase aqueuse et du collecteur PILS-BMI a demandé un travail important de mise au point (plus de trois mois). En premier lieu, il a été nécessaire de modifier le PILS BMI, développé initialement pour réaliser un échantillonnage séquentiel (off-line) via un carrousel de 100 vials. Le fonctionnement en ligne (on-line) du PILS BMI a donc été effectué en lien avec le constructeur. De nombreux échanges entre le LSCE et BMI ont été nécessaires pour transformer à distance (depuis le LSCE) le PILS-BMI et le rendre apte à la mesure en ligne. D'autre part, si le fonctionnement interne de l'analyseur TOC 900 n'est pas profondément modifié par un travail en ligne, il n'est cependant prévu que pour deux cas :

- ✓ prélèvement de l'échantillon d'eau via le « On-Line Sample System » (IOS) qui nécessite de travailler avec des débits d'alimentation de 30 à 300 mL/min, incompatibles avec le PILS dont les pompes ne peuvent délivrer que quelques mL/min maximum et avec la mesure de WSOC (dilution trop importante) ;
- ✓ prélèvement de l'échantillon d'eau dans un récipient via la pompe à galets interne du TOC, ce qui nécessite de désactiver la mesure de débit de l'IOS.

Aucun des deux cas ne correspond à notre cahier des charges qui était de travailler avec une alimentation directe du TOC900 et un débit de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{L}/\text{min}$. Nous avons donc dû aménager une interface entre le PILS et l'instrument TOC pour résoudre ce point. Pour acheminer l'échantillon, l'analyseur TOC 900 est équipé d'une pompe à galets interne qui, sur notre instrument, prélève à 0.46 mL/min et qui, pour que l'analyse soit fiable, doit contrôler seule le flux de liquide entrant dans l'instrument. Or le PILS BMI est équipé de pompes à seringues qui produisent un débit d'échantillon très régulier. L'interface développée doit donc être constamment alimentée par les pompes du PILS tout en laissant le TOC 900 prélever librement (sans être forcé par les pompes du PILS).

Pour concilier ces deux exigences, nous avons utilisé un T à trois voies (Figure 34) avec un petit volume mort. Ce T est branché d'un côté au BMI, de l'autre au TOC900 et la dernière entrée (perpendiculaire aux deux) est laissée à l'air libre. Le T est positionné au-dessus d'un bécher, afin qu'une légère accumulation soit possible sur le dessus et que le trop-plein soit évacué dans le récipient. Nous protégeons le dessus du bécher par une feuille imprégnée de charbon actif afin d'éviter toute contamination de l'échantillon. Avec les seringues que nous avons à disposition (100 μL pour l'alimentation et 50 μL pour la récupération de l'échantillon) et afin d'éviter les bulles dans le système, l'alimentation plateau du PILS BMI est de 0.7 mL/min et l'échantillon est prélevé à 0.5 mL/min.

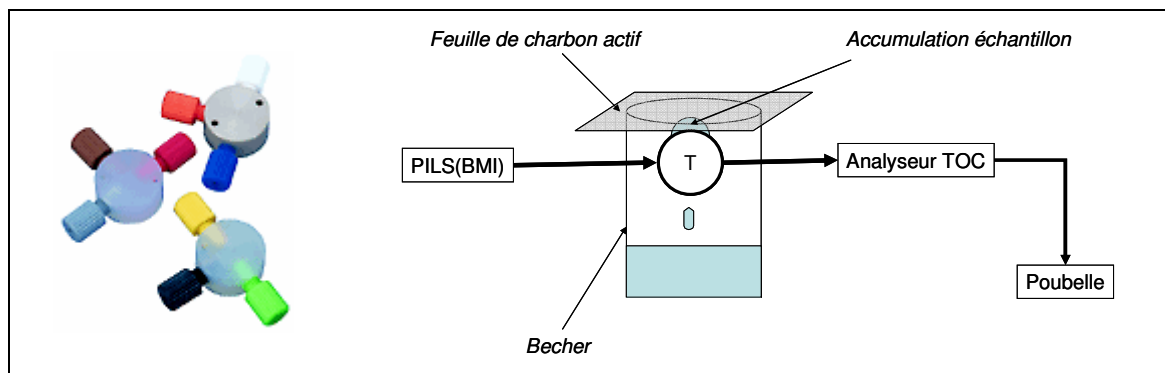


Figure 34 : Schéma du T d'interface entre le PILS et l'analyseur TOC 900.

I.2.b Optimisation du protocole de réalisation des blancs

Ce travail est très similaire à celui présenté pour la mesure PILS-IC. Une première approche est l'injection manuelle d'eau servant à l'alimentation du PILS, qui renseignera sur la qualité de l'eau employée. Pour obtenir une information plus complète susceptible d'être retirée des mesures, on réalisera un blanc dit « dynamique » en plaçant en entrée de ligne de prélèvement un filtre total arrêtant les particules. Notons que le PILS BMI est équipé en série, juste avant son dénuder VOC, d'une vanne permettant de commuter de la ligne de prélèvement à un filtre total pour la réalisation des blancs dynamiques. Toutefois, en raison de la conception du logiciel, prévu pour travailler en mode séquentiel, l'utilisation de cette vanne nécessite dans notre cas l'arrêt de l'instrument ce qui le perturbe. Nous avons donc utilisé comme pour le PILS-IC un filtre total que nous plaçons manuellement à la place de la tête de coupure, en début de ligne.

I.2.c Choix des débits de l'oxydant et de l'acide

Ces deux réactifs sont nécessaires à la mesure TOC. L'acide (H_3PO_4 , 6M) doit être ajouté en quantité suffisante pour que l'échantillon soit à un pH de 2 qui permet la formation de CO_2 à partir des carbonates. L'oxydant ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 15 %) doit permettre la création d'un nombre suffisant de radicaux OH (sous l'effet de rayonnements UV) pour oxyder totalement la matière organique. Des recommandations concernant ces débits sont données par le constructeur à savoir :

- ✓ 0.3 $\mu\text{L}/\text{min}$ d'acide pour de l'eau désionisée, 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour des concentrations de $\text{TOC} < 50 \text{ ppm}$;
- ✓ pour des concentrations inférieures au ppm, le constructeur indique qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser de persulfate. Pour la gamme 1-5ppm le débit d'oxydant devrait être compris entre 0.7 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 1.4 $\mu\text{L}/\text{min}$.

La complexité de la matière organique particulaire rend nécessaires des essais de laboratoire pour vérifier les conditions permettant l'oxydation complète des échantillons. La mesure utilisant le passeur d'échantillon (équivalente de la mesure en ligne, voir plus loin) a été utilisée pour ces tests. Afin de rendre compte de la complexité de la matière organique particulaire, les tests d'oxydation ont été réalisés à partir d'un échantillon atmosphérique prélevé au LSCE. Cet échantillon a été obtenu en collectant la solution d'aérosols en sortie du PILS-BMI pendant 24 heures ($V_{\text{total}} = 576 \text{ mL}$). Puis l'échantillon a été réparti dans plusieurs vials permettant de tester différentes gammes d'acide et d'oxydant sur un même échantillon représentatif de ce que nous analysons habituellement. Ces tests montrent qu'un débit d'acide de l'ordre de $0.5 \mu\text{Lmin}^{-1}$ est suffisant pour maintenir l'acidité ($\text{pH}=2$). En ce qui concerne les débits d'oxydant, les résultats rapportés en (Figure 35) montrent que pour des débits faibles (0.1 à $0.5 \mu\text{L/min}$), l'oxydation n'est pas totale et qu'il est préférable de travailler ici à des débits au minimum de $0.7 \mu\text{Lmin}^{-1}$ même pour des concentrations aussi faibles que les 81 ppb de notre échantillon atmosphérique. Les barres d'incertitudes reportées ici correspondent aux écarts types observés sur les 5 mesures obtenues pour chaque point.

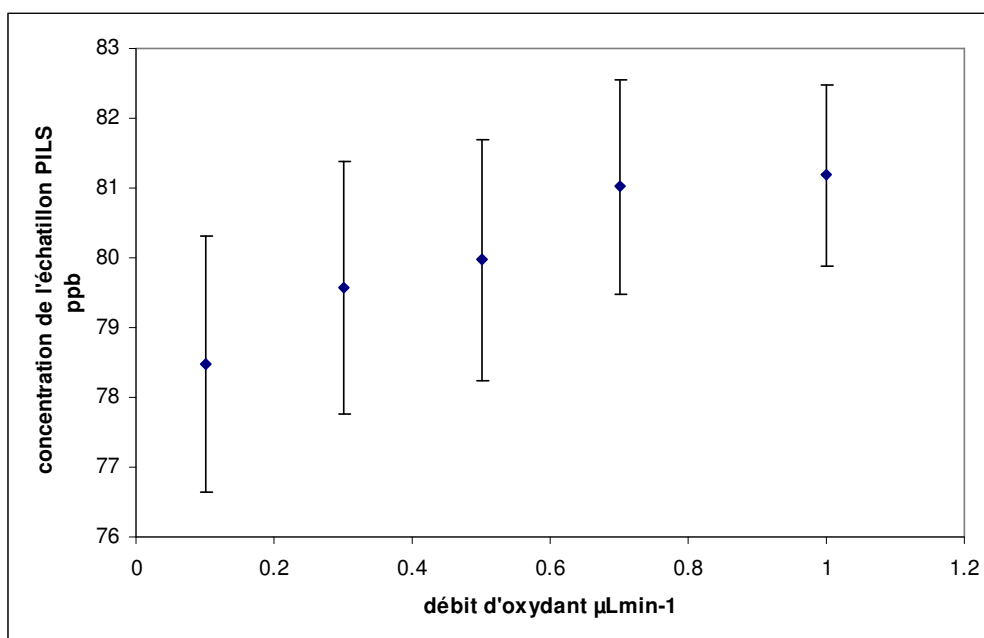


Figure 35 : Influence de la concentration en oxydant sur la mesure TOC.

Sur la base de ces résultats, nous avons donc établi un protocole de travail avec $0.5 \mu\text{L.min}^{-1}$ d'acide et $1 \mu\text{L.min}^{-1}$ de persulfate d'ammonium.

I.3 Instrument EC-OC Sunset Field Analyzer

Contrairement aux deux précédents, cet instrument n'a pas demandé un important travail d'optimisation de la mesure. Le seul élément sur lequel mon travail a porté était l'étude des méthodes possible de réalisation des blancs.

I.3.a Blanc instrumental non dynamique

Le constructeur (Sunset Laboratory) recommande d'effectuer un blanc instrumental simplement en analysant un filtre non échantillonné. Cette mesure renseigne effectivement sur le signal que fournit l'instrument sans échantillonnage, mais ne donne pas d'information sur les artefacts possibles liés à l'adsorption sur le filtre quartz (Type PALLFLEX, diamètre 1.3 cm) de COV non piégés par le denuder imprégné de charbon actif placé en amont. Au cours d'une campagne de tests réalisée en février 2009, ce type de blanc effectué deux fois par jour donne des valeurs proches de zéro pour le EC et de l'ordre de $0.12 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ pour le OC. Avant toute utilisation, un cycle sans échantillonnage est toujours utilisé afin de nettoyer le four et le filtre.

I.3.b Blanc instrumental dynamique

Une alternative consiste, comme pour les instruments PILS-IC et PILS-TOC, à mettre en tête de la ligne un filtre total et à observer le signal en EC et OC après un cycle d'échantillonnage (typiquement 48 minutes). La valeur statistiquement indiscernable de zéro obtenue pour la mesure du EC nous confirme l'étanchéité du système. Le signal obtenu en OC, non nul, correspond à l'artefact positif et peut être utilisé comme valeur de blanc dit « dynamique » qu'il faudrait retrancher aux mesures atmosphériques. Notons que la valeur de OC en blanc dynamique peut être significative (30 % des concentrations atmosphériques à Paris, printemps 2007) et qu'elle dépend fortement de la configuration de l'installation de la ligne ainsi que des concentrations atmosphériques observées. Nous avons par exemple observé en hiver à Gif-sur-Yvette (mars 2009) sur une semaine de mesure de blancs dynamiques (178 points) une valeur de $1.46 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ pour le OC, avec des maximums atteignant $3 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ en OC pour quelques rares épisodes. Ces maximums ne semblent pas liés aux vieillissements du denuder (ils apparaissent aussi bien sur le denuder neuf), mais plus aux concentrations d'aérosols (et de précurseurs), car ils sont en phase avec les pics de $\text{PM}_{2.5}$. Il est important de souligner toutefois que cette correction est une surestimation de la correction réelle qu'il faudrait appliquer, car elle ne prend pas en compte les artefacts négatifs (perte de matière organique avant l'analyse). Pour les très faibles concentrations en OC, le phénomène de perte prend proportionnellement une importance non négligeable et l'application de cette correction n'est plus possible.

II Qualification des instruments de chimie rapide

La qualification et la validation d'une mesure sont des étapes importantes qui doivent permettre d'une part de définir les conditions optimales d'utilisation (les modes opératoires à employer, les maintenances à prévoir...) et d'autre part, si ces consignes sont respectées, la précision et la qualité de mesure que l'on peut attendre de l'instrument. Ce travail renseignera également sur les spécificités de l'instrument de chimie rapide vis-à-vis des méthodes déjà reconnues et utilisées (par exemple mesures chimiques à partir de prélèvements sur filtres). Dans le cadre de ce travail de thèse, trois instruments (EC-OC Sunset Field Analyzer, PILS-IC, PILS-TOC) ont été qualifiés. La méthodologie retenue pour le calcul des incertitudes de mesure de ces instruments, est inspirée de différentes normes publiées sur le calcul des incertitudes de mesures ([NF EN ISO 9000](#) ; [NF EN ISO 10012](#) ; [NF ENV 13005](#)) et d'ouvrages explicitant leur application ([CTI réseau 1996](#) ; [Bindi, 2006](#)).

II.1 Introduction à la qualification

II.1.a Rappel sur les notions d'erreurs et d'incertitudes

Lorsque l'on effectue une mesure, on part de l'hypothèse qu'il existe une valeur vraie de la grandeur que l'on cherche à déterminer, mais que l'on ne pourra jamais atteindre en raison de deux notions distinctes : l'erreur et l'incertitude (Figure 36). L'erreur est par définition l'écart existant entre la valeur mesurée et la valeur vraie alors que l'incertitude de mesure (notée U) est une plage de valeur associée à la valeur mesurée et telle qu'il y a de fortes chances que la valeur vraie s'y trouve.

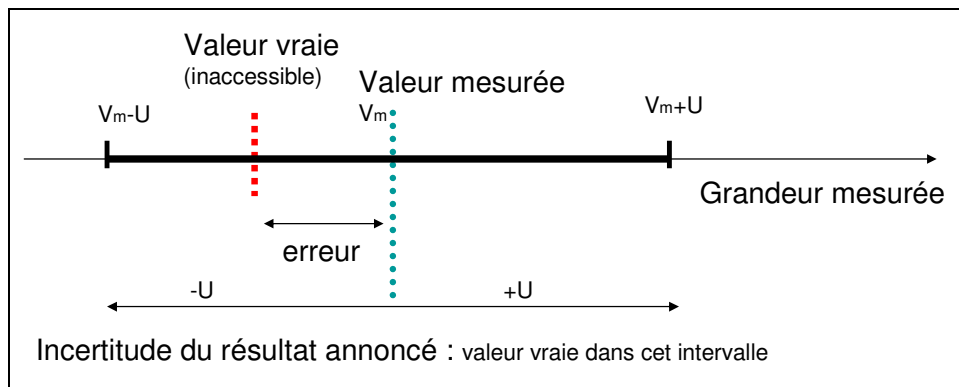


Figure 36 : Erreurs et incertitudes.

Toute mesure génère des erreurs sur le résultat, liées :

- ✓ aux performances de l'appareil de mesure (Moyens) ;
- ✓ au mode opératoire employé, nombre de points de mesure (Méthode) ;
- ✓ au personnel réalisant la mesure, lecture des valeurs (Main-d'œuvre) ;
- ✓ à l'environnement de la mesure par exemple : T° , RH (Milieu) ;
- ✓ à la grandeur mesurée elle-même (Matière).

Le calcul d'incertitude devra systématiquement prendre en compte ces 5 points. Il est toujours possible de décomposer ces erreurs en deux catégories selon leur nature : d'un côté les erreurs aléatoires, qui fluctuent de manière imprévisible lorsqu'une mesure est répétée dans des conditions maintenues aussi constantes que possible, de l'autre les erreurs systématiques (constante ou à évolution lente et déterminée). La priorité sera de minimiser ces erreurs autant que possible afin d'en limiter l'impact et de se rapprocher au maximum de la valeur vraie.

En règle générale, les erreurs aléatoires sont minimisées en répétant la mesure (lorsque cela est possible) et en travaillant ensuite avec des moyennes arithmétiques. Les erreurs doivent être identifiées et inventoriées. Cette démarche nécessite une très bonne connaissance de l'instrument et un criblage fin de toutes les sources possibles d'erreurs. Ce travail pourra s'appuyer sur une analyse « linéaire » de la chaîne de mesure associée à une réflexion selon les cinq axes explicités précédemment (méthode, moyen, milieu, main-d'œuvre, matière). Ensuite toute intervention permettant la suppression d'une ou plusieurs sources d'erreur sera effectuée y compris des modifications de l'instrument si nécessaire. Enfin, pour les sources systématiques résiduelles (impossibles à supprimer), des compensations appliquées sur le résultat de mesure (corrections) seront utilisées. Il est important de noter qu'une correction entraîne l'apparition d'une nouvelle source d'erreur (erreur sur la correction) et qu'il est donc préférable autant que possible de supprimer les erreurs systématiques plutôt que de les corriger. L'ensemble de ce travail d'évaluation et de contraintes des erreurs est présenté dans la suite pour les trois instruments de chimie rapide. Une fois la démarche d'identification et d'élimination des erreurs finalisée, l'étape suivante, pour calculer une incertitude finale, consiste à écrire le modèle mathématique reflétant notre mesure. Cela revient à expliciter la relation fonctionnelle liant la grandeur Y que l'on cherche à mesurer à toutes les grandeurs intervenant dans son calcul (correction d'erreurs comprises). Les incertitudes associées à chacune des variables intervenant dans le modèle doivent ensuite être estimées : soit par des mesures (incertitudes types de type A), soit à partir des données de la littérature ou du constructeur (incertitudes types de type B). Une fois obtenues toutes ces incertitudes types, il reste à calculer l'incertitude sur la mesure finale c'est-à-dire à calculer une incertitude composée. À cet effet, la « loi de propagation des incertitudes » est utilisée : elle permet, à partir des incertitudes types de chacun des paramètres et du modèle mathématique de calculer une estimation, généralement majorée, de l'incertitude de mesure. L'utilisation de cette approche analytique repose sur l'hypothèse d'une distribution gaussienne et, pour sa version simplifiée, d'une décorrélation complète de toutes les grandeurs d'entrée du modèle (ce qui permet de négliger l'influence des covariances souvent difficiles à évaluer).

Dans ce cas, l'équation permettant de calculer l'incertitude recherchée s'écrit comme suit (Équation V):

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2}$$

Équation V : Calcul de l'incertitude sur une variable Y.

Avec $u(y)$ l'incertitude recherchée sur la mesure, u_{x_i} l'incertitude type sur la grandeur d'entrée x_i du modèle, $\frac{\partial y}{\partial x_i}$ la dérivée partielle du modèle par rapport à la grandeur d'entrée x_i et n le nombre total

de grandeurs d'entrée du modèle de la mesure. C'est ce type d'équations que nous allons utiliser par la suite pour calculer les incertitudes des trois instruments de chimie rapide (PILS-IC, PILS-TOC, EC-OC Sunset Field Analyzer). Notons encore que l'incertitude donnée pour une mesure est généralement une incertitude élargie qui définit autour d'un résultat de mesure un intervalle dans lequel se trouve la valeur vraie, avec un niveau de confiance donné. Pour cela, un facteur multiplicatif d'élargissement k est employé. Typiquement, $k=2$ correspond à un niveau de confiance de 95 % et $k=3$ de 99 %. Ce niveau de confiance (ou valeur k) devra toujours être associé à l'incertitude. Par convention, si ce facteur k n'est pas précisé, il est de 1 et le niveau de confiance associé de 66 %.

II.1.b Conditions d'application de la régression linéaire

Les études de comparaison entre deux instruments et les courbes d'étalonnages sont deux cas typiques de l'utilisation des méthodes de régression linéaire. Ces outils statistiques permettent de modéliser les mesures et d'obtenir des informations sur les relations mathématiques les liant. La méthode la plus fréquemment employée, car facilement résolue numériquement, est la méthode des moindres carrés. Son emploi nécessite un certain nombre d'hypothèses. En particulier, les valeurs reportées sur l'axe des abscisses sont supposées ne pas être entachées d'incertitudes. L'emploi de la méthode des moindres carrés n'est donc pas toujours adapté (Cornbleet et al., 1979 ; Bruzzzone et al., 1998 ; Saylor et al., 2006) et il convient d'être prudent quant à son utilisation. L'étalonnage est un cas particulier pour lequel la méthode des moindres carrés est applicable, à la condition impérative de reporter les concentrations des étalons sur l'axe des abscisses, car les valeurs des standards sont des valeurs cibles. En revanche, lors de comparaisons entre deux instruments, choisir de mettre un instrument ou l'autre sur l'axe des abscisses peut entraîner de fortes variations du résultat (estimation de la pente et de l'ordonnée à l'origine). En effet, mettre une mesure sur l'axe des abscisses, revient à dire que c'est une méthode de référence absolue dont les résultats sont totalement exempts d'incertitude. Pour les études présentées dans ce document, nous avons fait le choix d'employer la méthode des moindres carrés, mais en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine moyenne pour les deux régressions ($x=f(y)$; $y=f(x)$). Cette méthodologie est d'autant plus importante que dans un grand nombre de cas, l'ordonnée à l'origine est utilisée comme facteur correctif.

II.2 Méthodologie de qualification et de validation des instruments

La méthodologie retenue dans le cadre de ce travail comprend deux étapes :

- ✓ estimation de l'incertitude sur la mesure de chimie rapide ;
- ✓ validation de la mesure de chimie rapide avec d'autres techniques déjà éprouvées.

II.2.a Estimation de l'incertitude sur la mesure de chimie rapide

Ce travail nécessite :

- ✓ un inventaire de toutes les sources possibles d'erreurs ;
- ✓ une réflexion sur les modifications techniques possibles pour en éliminer la majorité ;
- ✓ la définition de corrections à apporter pour compenser les erreurs impossibles à supprimer ;
- ✓ le calcul des incertitudes sur la mesure finale de l'instrument concerné.

II.2.b Validation à partir de comparaisons avec d'autres techniques

Cette stratégie de comparaison des instruments de chimie rapide avec d'autres instruments (ou techniques) permet de tester l'exhaustivité des erreurs et corrections prises en compte à l'étape précédente et d'ouvrir une réflexion plus large sur la question des artefacts d'échantillonnages et d'analyses chimiques. Dans le cadre de cette thèse, et pour chacun des instruments du parc de chimie rapide, nous avons systématiquement mis en place deux types de comparaisons :

- ✓ comparaisons à partir de mesures réalisées sur filtres prélevés en parallèle sur le terrain. Notons qu'une place importante a été donnée ici au choix d'espèces chimiques peu affectées par les nombreux artefacts liés à l'échantillonnage sur filtre ;
- ✓ comparaisons à partir d'autres instruments de mesure en ligne reposant sur des techniques analytiques différentes.

Ces validations croisées vont permettre de s'assurer de la robustesse des résultats et de mieux cerner points forts et limites de chacun des instruments de chimie rapide.

II.3 Qualification et validation de la mesure ionique par PILS-IC,

II.3.a Identification des sources d'erreurs

Les instruments de chromatographie ionique couplés au PILS permettent à partir de chromatogrammes tels que ceux présentés sur la Figure 37 de calculer des concentrations atmosphériques pour les ions majeurs de l'aérosol : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} et éventuellement d'autres ions comme certaines molécules organiques légères, le magnésium...

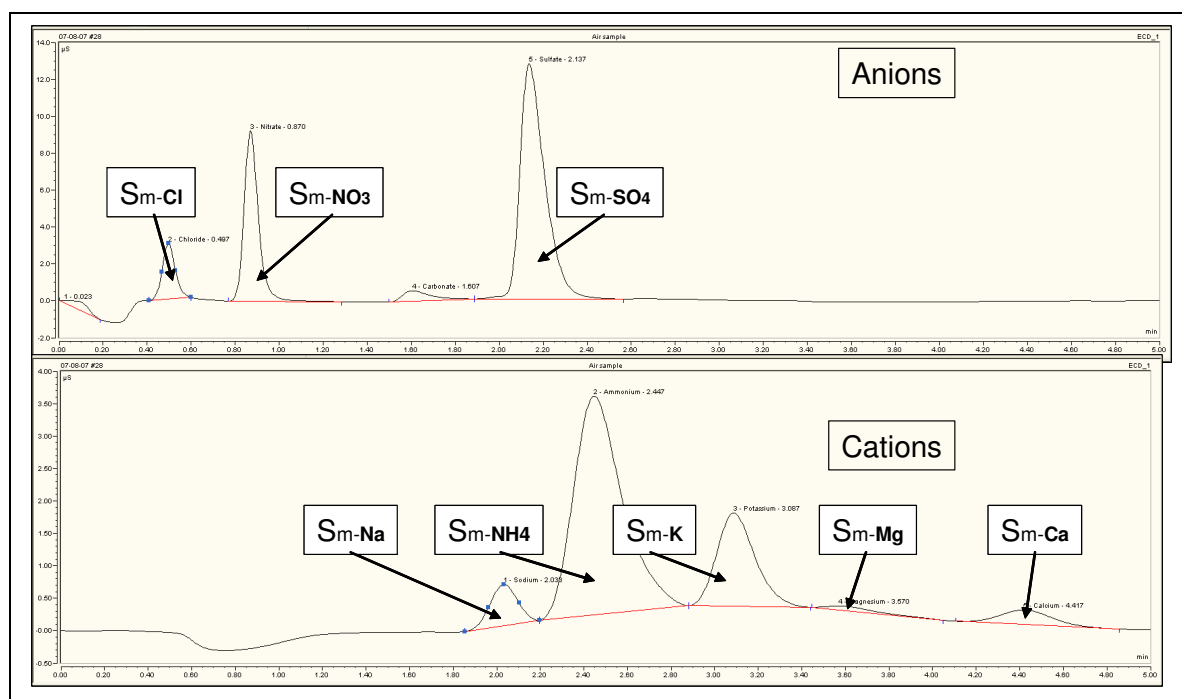


Figure 37 : Chromatogrammes obtenus par mesure PILS-IC.

Le calcul de la concentration atmosphérique d'un ion à partir d'une mesure PILS-IC peut s'écrire selon la formule suivante :

$$[ion] = \frac{(S_m - S_{blc}) \cdot d_r \cdot B}{P \cdot R \cdot D_{air}}$$

Équation VI : Calcul de la concentration d'un ion par PILS-IC.

Où :

- ✓ [ion] : la concentration dans l'air de l'ion concerné en $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- ✓ S_m et S_{blc} : les surfaces des pics attribuées à l'ion pour la mesure et le blanc ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$) ;
- ✓ P : la pente de l'étalonnage IC de l'ion mesuré ($\mu\text{S} \cdot \text{min}/\text{ppb}$) ;
- ✓ D_{air} : le débit d'air utilisé dans le système PILS-IC (m^3/h) ;
- ✓ B : est un coefficient permettant de corriger la mesure atmosphérique des pertes de matières dans le système PILS-IC ;
- ✓ d_r : est le débit de rinçage du plateau de collection du PILS ($\mu\text{L}/\text{min}$, voir chapitre 1) ;
- ✓ R : le coefficient de dilution de l'aérosol dans le collecteur PILS. Il permet de tenir compte des phénomènes qui augmentent la dilution de l'aérosol (eau qui a servi à le grossir, eau de condensation...).

Ce calcul tient compte des mesures de l'échantillon et d'une correction par une mesure de blanc qui consiste à installer un filtre permettant de retenir les particules et à mesurer le signal résiduel. Une fois cette équation (Équation VI) établie, il reste à chercher les paramètres intervenants sur chacun des termes afin d'en étudier l'importance et pouvoir ensuite évaluer l'incertitude. C'est ce travail qui est rapporté ci-dessous.

➤ Erreur sur le débit d'air ; mesures avec compteur volumétrique Gallus

Cette mesure de débit est réalisée par intégration du volume (m³) d'un compteur volumétrique de type Gallus 2000 sur un temps donné (h), car ces compteurs ne donnent pas de mesure instantanée des débits. En condition terrain, la mesure du débit d'air du PILS-IC n'est effectuée, au maximum, que deux à trois fois par jour, à partir de la lecture du volume d'air échantillonné sur le compteur. Des tests réalisés au laboratoire montrent que pour des lectures au moins espacées de deux heures, les erreurs de lecture de temps et de volume (liées aux graduations et à l'opérateur) deviennent inférieures à 1 %. Pour des mesures espacées de plusieurs heures, l'erreur devient négligeable. Entre deux mesures consécutives du débit d'air, nous faisons généralement l'hypothèse que les variations sont linéaires. En conditions normales d'utilisation de l'instrument PILS-IC, l'air en sortie de collecteur PILS est très humide. Cette humidité est générée par la production de vapeur et malgré les systèmes d'assèchement disposés en amont, l'air qui passe dans le compteur Gallus à un taux d'humidité résiduel très élevé. De l'eau se condense ainsi dans le compteur volumétrique et peut en altérer le bon fonctionnement. Pour tester cette hypothèse en conditions terrain (Campagne Pékin, août 2007), nous avons placé en sortie du premier compteur volumétrique, un deuxième compteur de même modèle qui est alors peu affecté par la condensation d'eau. Les deux compteurs testés séparément sur une autre pompe ont donné des valeurs de (15.39±0.19) L/min et (15.31 ± 0.24) L/min. Sur notre PILS, le débit moyen du 7 au 14 août pour le premier compteur était de (15.72 ± 0.22) L/min, et de (15.66 ± 0.22) L/min pour le deuxième. D'après les abaques du constructeur, la perte de charge générée par la simple mise en ligne des deux compteurs ne représente une variation que de 0.1 % du volume et est donc largement négligeable. Cette perte de charge n'est donc pas responsable de l'écart observé. De plus, la différence observée entre les deux compteurs (0.06 L/min) étant du même ordre de grandeur que la différence intrinsèque trouvée entre les deux compteurs mesurant séparément (0.08 L/min), il semble donc raisonnable de conclure que sur le temps d'une campagne, l'eau condensée dans le compteur volumétrique n'a pas d'effet majeur sur le bon fonctionnement du compteur.

➤ Erreurs sur le diamètre de coupure des aérosols

Il existe dans notre système deux zones de coupure : la tête cyclonique en entrée de système (PM_{2.5}), et le cône d'impaction du collecteur permettant de collecter les aérosols qui ont grossi dans le PILS, chacune de ces deux est sensible au débit d'air prélevé.

Le «Sharp Cyclone» BGI que nous utilisons en entrée de système est prévu pour fonctionner à un débit de 16.67 L/min et donne, à ce débit, un diamètre de coupure (D₅₀) de 2.5 µm A.D. (Diamètre Aérodynamique). La variation de son diamètre de coupure en fonction du débit d'utilisation est selon le constructeur régit par l'Équation VII:

$$D_{50} = 64.73 * Q^{-1.1566}$$

Équation VII : Expression de la variation du diamètre de coupure, cyclone SC de BGI.

Où D₅₀ est le diamètre de coupure (µm) et Q le débit (en L/min).

Ainsi lors de la campagne de Pékin, le débit de prélèvement d'air était de (15.66±0.21) L/min ce qui déplace le diamètre de coupure en entrée à (2.69 ± 0.04) µm.

Ce type d'information est important si l'on souhaite effectuer des comparaisons entre différents instruments dont les diamètres de coupure ne sont pas exactement similaires. Il convient également de signaler que selon la répartition granulométrique des espèces, toutes ne seront pas affectées de la même manière par un changement de coupure autour de 2.5 µm. Ainsi des calculs réalisés sur 5 impacteurs DEKATI prélevés en été à Paris (Favez 2008) montrent des erreurs de près de 5 % pour les espèces majoritaires dans le mode super micronique (NaCl pour les sels de mer et Ca²⁺ pour les poussières terrigènes) alors que les autres espèces sont moins touchées avec des erreurs de l'ordre de 1 % seulement.

Pour le cône d'impaction du PILS prévu pour un débit de 15 L/min, le diamètre de coupure est de l'ordre de 1 µm A.D. ce qui assure la récupération totale des particules qui ont grossi précédemment dans la chambre sursaturée de vapeur d'eau et qui ont un diamètre d'environ 2 à 3 µm pour un temps de séjour dans la chambre de 1 s.

L'utilisation d'un débit d'air différent a donc pour ce système PILS deux effets potentiels : modifier le temps de séjour dans la chambre (donc la taille de grossissement des particules) d'une part et modifier le diamètre de coupure du cône d'autre part. L'Équation VIII donne la relation entre variations de diamètre de coupure et variations de débit pour des cônes d'impaction.

$$D_{50-r\acute{e}el} = D_{50-r\acute{e}f} \sqrt{\frac{d_{ref}}{d_{r\acute{e}el}}}$$

Équation VIII : Calcul du D50 d'un cône d'impaction utilisé à un débit non nominal.

En appliquant ce calcul, nous trouvons donc pour nos mesures à Pékin que le D₅₀ réel du cône d'impaction du PILS est de 0.98 µm pour le débit de 15.66 L/min. D'après Weber et al. (2001), le temps de séjour dans la chambre de sursaturation est de 1 seconde pour un débit à 15 L/min il est donc de 0.96 s pour un débit de 15.66 L/min. Weber et al. (2001) rapportent un diamètre final des particules grossies de 2 à 3 µm et Orsini et al. (2003) de 1 à 5 µm pour un temps de séjour de l'ordre de la seconde, nous pouvons donc raisonnablement faire l'hypothèse que le rendement de collection du PILS n'est pas modifié par la légère modification du débit de prélèvement puisque le temps de séjour reste de l'ordre de la seconde et le diamètre de coupure inférieur à la taille des particules grossies dans ce temps.

➤ Erreur sur la mesure des débits d'eau par gravimétrie

Les deux débits d'eau (vapeur et rinçage) sont régulés par une pompe péristaltique et mesurés par gravimétrie. Plusieurs paramètres pouvant intervenir sur cette mesure ont été testés au laboratoire :

- ✓ variation de température entraînant une variation de densité de l'eau ;
- ✓ lecture du temps de mesure par l'opérateur ;
- ✓ perte d'eau par évaporation.

Une étude montre qu'ils sont tous largement négligeables devant la variation de débit due à l'instabilité de la pompe et à l'usure de la tubulure qui est estimée à 5 % en moyenne (voir paragraphe suivant).

➤ Erreur sur la mesure du débit de rinçage du plateau du PILS

Le débit d'eau de rinçage du plateau du PILS joue un rôle déterminant puisque c'est le volume dans lequel l'aérosol est dissous, mais il ne peut pas être mesuré en permanence. Par ailleurs, le débit fourni par une pompe péristaltique est loin d'être parfaitement stable en raison de l'usure progressive de la tubulure. Nous avons donc, afin de contraindre ce débit, effectué des mesures de celui-ci à l'installation et au retrait de chaque tubulure. Le calcul, à l'instant t , de ce débit repose sur l'hypothèse que l'usure dans le temps de la tubulure entraîne une variation linéaire du débit. L'utilisation de pompes à seringues qui ont un débit beaucoup plus constant est une solution technique à cette erreur de mesure du débit de rinçage plateau. Nous avons estimé d'après nos différentes mesures que l'erreur sur les débits obtenus par pompes péristaltiques était de 5 % en moyenne sur le temps de vie de la tubulure. Ce qui pour notre débit nominal de 0.36 mL/min donne une valeur d'environ 0.02 mL/min. Notons que l'usure de la tubulure favorise la diminution du débit au cours du temps.

➤ Erreurs sur les paramètres contrôlant la production d'eau vapeur

La production de vapeur d'eau doit être à la fois à température et en quantité suffisante pour assurer le grossissement correct de tous les aérosols. Cette production d'eau dépend donc de deux paramètres : la « régulation en température » et le « débit d'alimentation ». Pour des débits d'air compris entre 15 et 17 L/min, des débits d'eau pour la production de vapeur de l'ordre de 1 à 2 mL/min sont adéquats (au-delà, il y a des risques de condensation et en deçà d'un manque d'eau) et des variations de quantité dans cette gamme n'entraînent pas de détérioration de la récupération des particules. Le paramètre limitant est donc la température qui doit être maintenue très stable et très proche de 100 °C (Sorooshian et al., 2006) pour éviter la production de très grosses gouttes qui sont facilement perdues avant l'impacteur. Orsini et al.(2003) préconisent une température maintenue à ± 0.5 °C. Il est donc important de contrôler très finement cette température. La régulation en température du PILS d'APPLIKON n'est pas optimale et nécessite une surveillance attentive de l'utilisateur. Au besoin, les consignes de température du régulateur seront changées manuellement afin d'assurer un grossissement optimal des particules. Cette instabilité du système de régulation est due à la conjugaison d'un régulateur de température qui est un peu lent à se stabiliser et de l'alimentation par des pompes péristaltiques dont le débit varie perturbant de ce fait les échanges thermiques. Une méthode simple de contrôle du grossissement des aérosols consiste à regarder le plateau d'impaction transparent du PILS. Un grossissement optimum permet de voir la formation d'une étoile d'eau sur le plateau, caractéristique de l'impaction des fines gouttelettes d'eau.

➤ Erreur sur le coefficient de dilution du collecteur PILS (R)

Lorsqu'il atteint le plateau d'impaction, l'aérosol est mis en solution dans le flux continu de rinçage plateau seul pris en compte dans le calcul des concentrations. Il existe cependant au sein du système d'autres sources d'eau qui viennent diluer cette solution d'aérosol notamment l'eau qui a permis de faire grossir les particules, mais aussi de l'eau issue du flux de vapeur. Pour prendre en compte ces différentes sources de dilution de la solution d'aérosol et pouvoir remonter par calcul aux concentrations atmosphériques, un coefficient de dilution R est utilisé. La seule méthode pour accéder à cette valeur R de manière continue est d'utiliser un étalon chimique interne, présent dans l'eau de rinçage du plateau et non présent dans les particules atmosphériques. Avant de l'utiliser pour le rinçage plateau, cette eau contenant un standard est analysée par chromatographie ionique, et l'aire de pic correspondant à la concentration connue du standard non dilué est alors enregistrée. S'il n'y avait pas de dilution dans le PILS, c'est cette aire que nous retrouverions pour notre étalon lors de l'analyse de la solution d'aérosols collectée en sortie du PILS. Dans les faits, cette dilution entraîne une diminution de cette surface de référence. Le rapport entre les deux surfaces nous donne

donc ainsi accès au coefficient de dilution R pour chaque analyse (chromatogramme). Dans la mesure où nous utilisons souvent le collecteur uniquement avec une chromatographie anionique, nous avons cherché prioritairement un anion qui puisse nous servir d'étalon. Le phosphate répondait à cette contrainte, et nous avons donc réalisé nos premières mesures en utilisant une solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) en tant que standard interne. Lors de tests réalisés au LSCE (11 au 13 décembre 2006 ; 2835 valeurs), nous avons trouvé que notre coefficient de dilution était de $(82 \pm 5) \%$, ce qui est très proche de la valeur de 83 % rapportée par Sullivan et al. (2006). Ce standard présentait cependant l'inconvénient majeur d'introduire une fraction importante de chlore en raison de sa pureté insuffisante.

Puisqu'il nous était impossible de nous procurer un standard plus pur, nous avons opté pour l'utilisation d'un coefficient constant égal à 82 %. Il est important de noter que ce coefficient n'est valable que dans la mesure où tous les autres paramètres (notamment les différents débits) sont maintenus constants ce que nous nous sommes toujours efforcés de faire. Pour des mesures incluant une mesure cationique, l'utilisation d'un standard type Lithium est envisageable (mais pas encore réalisé au LSCE à ce jour). Notons ici que cette valeur de R sera utilisée également pour la mesure PILS-TOC pour laquelle il est impossible d'avoir un étalon interne, l'instrument ne distinguant pas de composés individuels.

➤ Erreur sur le blanc dynamique : pureté de l'eau et efficacité des denuders

Le blanc dynamique de l'instrument intègre plusieurs facteurs, dont l'efficacité des denuders et la qualité de l'eau utilisée pour la mesure ionique (rinçage plateau principalement). Comme précisé dans le chapitre précédent, les systèmes que nous utilisons sont relativement robustes et nous pouvons donc à priori supposer que nos denuders changés toutes les 12 heures lors de nos campagnes étaient efficaces. Nous avons cependant vérifié systématiquement cette hypothèse lors de la campagne de Pékin en effectuant des mesures de blancs « dynamiques » avant et après changement des denuders (sans changements de l'eau). Nous trouvons par exemple pour le sulfate (ion le plus important présent dans le blanc) une surface de pic de $(0.077 \pm 0.002) \mu\text{S} \cdot \text{min}$ pour les blancs avec denuders « vieux » et $(0.079 \pm 0.005) \mu\text{S} \cdot \text{min}$ pour les denuders « neufs » soit une différence d'un peu moins de 3 %. Au cours de cette campagne, nous observons malgré tout une forte variabilité des blancs avec par exemple une variabilité de près d'un facteur deux du blanc en sulfate. Cela est dû principalement à la très forte variabilité de la qualité de l'eau que nous avons utilisée lors de cette campagne.

➤ Erreur sur l'intégration des pics du chromatogramme

Cette erreur induite par la dispersion des réponses de l'instrument (surface de pic chromatographique) peut être contrainte en réalisant plusieurs injections successives d'un même composé de concentration connue. Pour la chromatographie anionique, nous avons donc injecté plusieurs fois dans l'instrument une même solution étalon (Cl^- 350 ppb, SO_4^{2-} 350 ppb, NO_3^- 175 ppb) et étudié la variabilité de la réponse (Tableau 21). Les résultats sont présentés ci-dessous sous forme de tableau et montrent une erreur sur la répétabilité de 1.5 à 3 %.

Colonne : AS11HC Ø2mm Boucle 100 µL	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Moyenne surface du pic chromatographique ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	0.2826	0.0707	0.2779
Écart type	0.0079	0.0010	0.0050
N	15	15	15
Écart type/moyenne (%)	2.8	1.4	1.8

Tableau 21 : Répétabilité de la mesure Anions (LSCE le 18/09/08).

-Optimisation et Qualification-

Le même type d'étude réalisée pour les cations pour une solution (Na⁺ 450 ppb, NH₄⁺ 450 ppb, K⁺ 270 ppb, Mg²⁺ 135 ppb, Ca²⁺ 135 ppb) conduit aux résultats rapportés en Tableau 22 :

Colonne : CS12HC Ø 2mm, Boucle 100 µL	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Moyenne surface du pic chromatographique (µS*min)	1.416	0.765	0.322	0.440	0.65
Écart type	0.008	0.002	0.004	0.006	0.02
N	30	30	30	30	30
Écart type/moyenne (%)	0.5	0.3	1.1	1.3	3.2

Tableau 22 : Répétabilité de la mesure Cations (LSCE, le 10/10/08).

On constate que l'erreur sur la surface est en général de l'ordre de 1 à 3 %.

➤ Erreur sur la calibration des instruments de chromatographie ionique

Pour tester la stabilité des étalonnages de chromatographie ionique, une comparaison d'étalonnages effectués dans des conditions identiques (même boucle, même programme d'élution, même colonne, même gamme d'étalonnage...) a été réalisée. Nous avons ainsi comparé 5 gammes d'étalonnages pour les anions et 3 pour les cations réparties sur une période d'un an. Cette étude montre que pour une période de l'ordre du mois, les pentes des étalonnages varient relativement peu quelque soit l'ion concerné (variabilité de l'ordre de 5 % maximum). Pour des périodes plus longues (jusqu'à un an), on constate une variabilité plus importante de l'ordre de 15-20 %. Les ordonnées à l'origine présentent de manière générale une très forte variabilité (de 20 à 100 %) et sont la plupart du temps liées à des variations importantes de la qualité de l'eau utilisée à la fois pour les solutions standard et pour l'éluant. Cette variation importante des pentes des étalonnages au cours du temps est probablement due au vieillissement des colonnes qui modifie la réponse des instruments. Il est donc nécessaire de faire fonctionner régulièrement les instruments afin que les colonnes ne vieillissent pas prématurément.

II.3.b Incertitude sur la mesure ionique par PILS-IC

Comme explicité précédemment (Équation VI) l'équation permettant de remonter aux concentrations atmosphériques par mesure PILS-IC s'écrit :

$$[ion] = \frac{(S_m - S_{blc}).d_r}{P.R.D_{air}}.B$$

Rappel de l'Équation VI

Le calcul d'incertitude présenté dans la suite intègre les écarts types qui sont une estimation majorée de l'incertitude liée à chacun des termes. Le calcul utilise également la méthode de propagation des incertitudes ce qui sous-entend l'acceptation de toutes les hypothèses, présentées précédemment notamment celle d'indépendance des paramètres. Le résultat final reste donc une estimation probablement surévaluée de l'incertitude réelle de la mesure.

Le calcul du carré de l'incertitude lié à la mesure PILS-IC s'écrira donc :

$$\mu^2([ion]) = \left(\frac{\partial[ion]}{\partial S_m} \right)^2 \mu^2(S_m) + \left(\frac{\partial[ion]}{\partial S_{blc}} \right)^2 \mu^2(S_{blc}) + \left(\frac{\partial[ion]}{\partial d} \right)^2 \mu^2(d) + \left(\frac{\partial[ion]}{\partial p} \right)^2 \mu^2(p) + \left(\frac{\partial[ion]}{\partial B} \right)^2 \mu^2(B) + \left(\frac{\partial[ion]}{\partial D} \right)^2 \mu^2(D) + \left(\frac{\partial[ion]}{\partial E} \right)^2 \mu^2(E)$$

Équation IX : Calcul du carré de l'incertitude d'une concentration ionique par PILS-IC.

Ce calcul (Équation IX) doit être effectué pour chacun des ions puisque certaines incertitudes $\mu(X)$ sont « ion dépendantes ».

Le Tableau 23 suivant rappelle les incertitudes relatives des paramètres communs à toutes les espèces :

Paramètre	Incrtitude relative
Débit de rinçage plateau (d)	5 %
Débit d'air (D)	1 %
Facteur de dilution	5 %

Tableau 23 : Incertitudes sur les paramètres communs à tous les ions (mesure PILS-IC).

Pour un ion donné, le calcul d'incertitude devra être réalisé pour chacun des points de mesure en raison notamment de la variabilité du blanc dynamique. À titre d'exemple, le calcul d'incertitude de la mesure sulfate par PILS-IC a été réalisé sur les 2833 points de mesure de sulfate de la campagne de Pékin présenté sur la Figure 38.

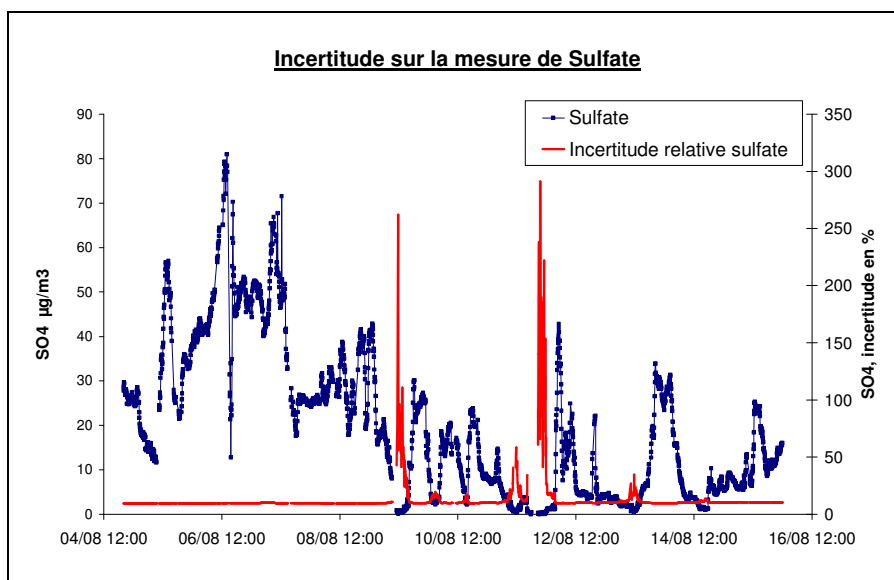


Figure 38 : Incertitude relative sur la mesure de sulfate, Campagne de Pékin août 2007.

On remarque une très forte variabilité de l'incertitude avec des valeurs très importantes pour les jours où les concentrations en sulfate de l'air sont faibles (augmentation de l'impact relatif du blanc) d'une part, et d'autre part pour lesquels la qualité de l'eau est particulièrement mauvaise. Ces calculs permettent de construire la courbe des incertitudes relatives en fonction de la concentration atmosphérique comme rapporté ici pour le sulfate (Figure 39).

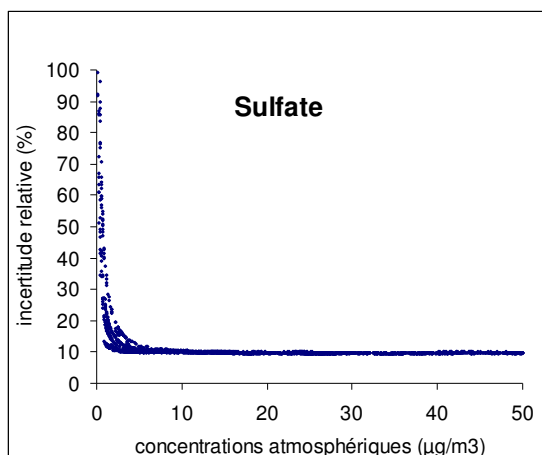


Figure 39 : Incertitude relative en fonction de la concentration, exemple du sulfate.

Cette courbe (Figure 39) aura toujours la même allure générale quelque soit l'ion et la campagne concernée : pour des concentrations faibles, l'incertitude relative est très grande en revanche pour de plus fortes concentrations l'incertitude atteint une valeur asymptotique. Nous appellerons valeur limite la valeur à partir de laquelle cette asymptote est atteinte. Il est important de noter ici que cette valeur limite dépend très fortement de la valeur des blancs dynamiques. Les valeurs de SO_4^{2-} présentées ici à titre d'exemple ont été calculées sur la campagne de Pékin pour laquelle ces blancs dynamiques étaient particulièrement élevés et variables. À titre d'exemple, la surface moyenne de blanc en sulfate était de $0.077 \mu\text{S}.\text{min}$ pour la campagne de Pékin alors que des mesures réalisées au laboratoire en 2006 nous donnaient une valeur sept fois plus faible ($0.010 \mu\text{S}.\text{min}$). Le tableau ci-dessous (Tableau 24) donne pour cette campagne de Pékin et pour chacun des ions de l'étude, la valeur de l'incertitude relative asymptotique et la concentration approximative à partir de laquelle elle est atteinte. Attention, ces valeurs ne sont en aucun cas les limites de détection de l'instrument PILS-IC au sens statistique du terme et elles ne sont représentatives que de la campagne concernée qui a pâti en l'occurrence de valeurs de blancs dynamiques très élevés (forte variabilité de la qualité de l'eau). Ce type de calcul effectué pour chaque campagne donne toutefois une bonne indication sur les capacités de détection de l'instrument dans les conditions rencontrées sur le terrain lors de cette campagne.

Espèce	Asymptote Incertitude relative (%)	Valeur limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Cl^-	10	0.5
NO_3^-	10	0.5
SO_4^{2-}	10	6
Na^+	10	0.8
NH_4^+	9.5	2
K^+	9.5	1.5
Ca^{2+}	20	0.3

Tableau 24 : Valeurs limites et asymptotes d'incertitudes, mesure PILS-IC, Pékin.

La forte variabilité des blancs dynamiques et leur importance relative par rapport à la mesure entraînent, au cours du temps, des évolutions importantes du poids des différents paramètres dans le carré de l'incertitude finale. C'est ce qu'illustre la (Figure 40) pour le Sulfate lors de la campagne de Pékin. Pour de très faibles concentrations, l'incertitude sur la mesure du blanc devient largement majoritaire, parfois elle va jusqu'à représenter plus de 95 % du carré de l'incertitude. Pour les fortes valeurs, où l'influence du blanc devient faible, l'incertitude est majoritairement liée aux trois paramètres : pente de l'étalonnage, débit d'eau de rinçage du plateau et dilution.

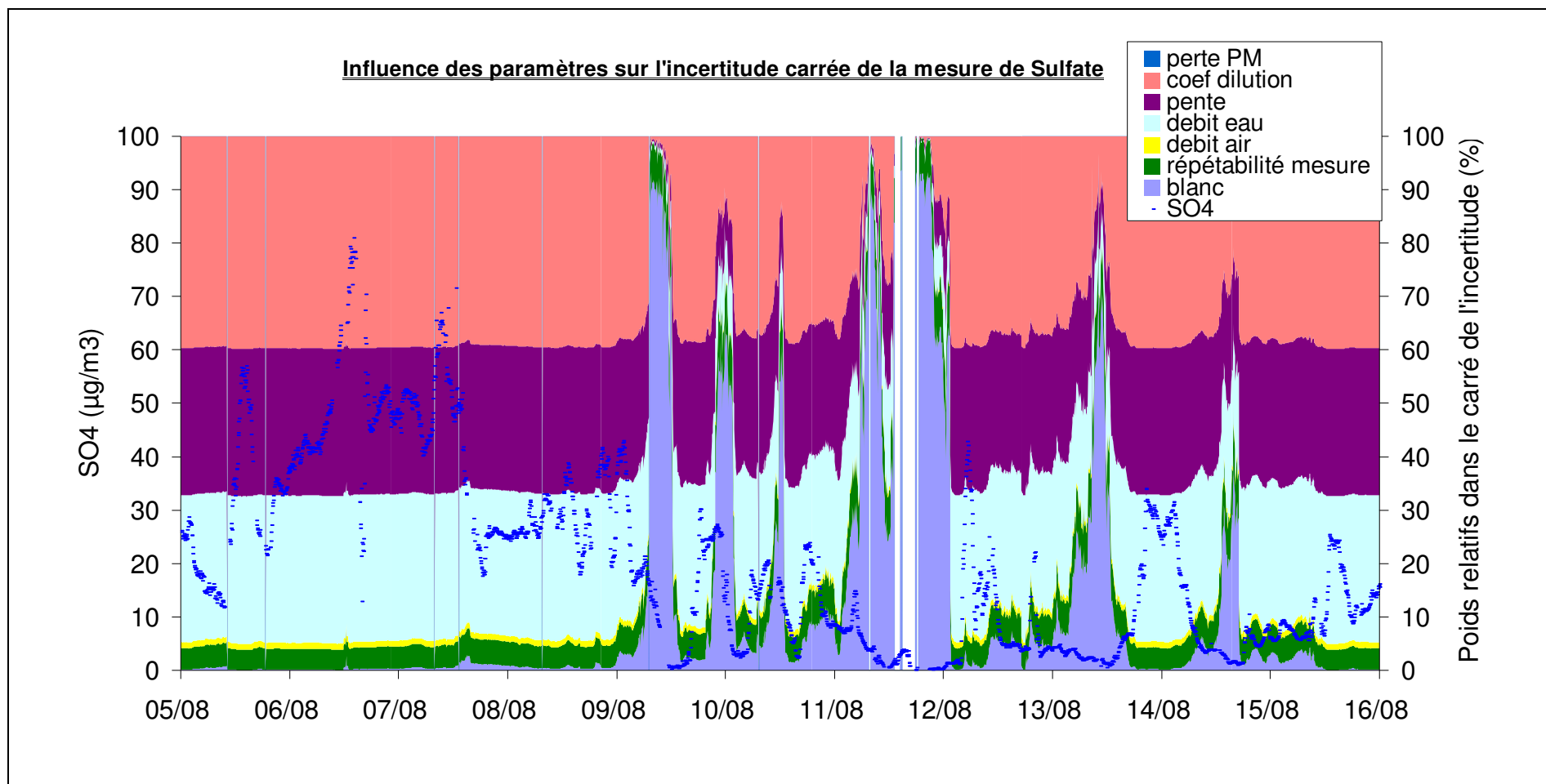


Figure 40 : Variation des importances relatives des facteurs d'incertitudes, sulfate Pékin 2007.

La Figure 41 montre la contribution relative moyenne des différents facteurs sur l'incertitude carrée de la mesure de sulfate sur la campagne de Pékin. L'incertitude sur le coefficient de dilution apparaît comme le premier facteur influant ce qui implique la nécessité de mettre en place une mesure précise de cette dilution (l'utilisation d'ions lithium comme étalon interne pourrait répondre à ce besoin). Les sources secondaires d'incertitudes sont le débit d'eau et la pente de l'étalonnage avec un poids de 24 % sur le carré de l'incertitude. Le débit d'eau peut être plus efficacement contrôlé par l'utilisation de pompes à seringue ou éventuellement en changeant les tuyaux plus fréquemment (leur efficacité variant dans le temps). La contrainte sur la pente de l'étalonnage est plus difficile à mettre en œuvre. En effet, la solution serait, lors des campagnes intensives, de passer régulièrement (une fois par jours par exemple) une même gamme d'étalonnage ce qui permettrait de réduire ce facteur d'incertitude, mais la conservation des étalons (ou leur préparation) sur le terrain pose souvent d'importants problèmes logistiques et techniques.

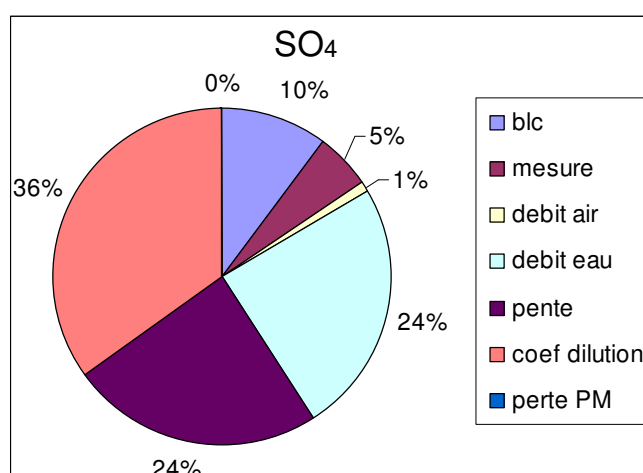


Figure 41 : Influence des paramètres sur l'incertitude carrée, sulfate Pékin 2007.

II.3.c Validation des mesures atmosphériques des ions par PILS-IC

Ce travail comprend des comparaisons avec :

- ✓ des mesures sur filtres ;
- ✓ des mesures en ligne (AMS) ;
- ✓ des mesures parallèles avec deux instruments PILS.

➤ Comparaisons avec des mesures ioniques réalisées sur filtres

Les filtres utilisés pour cette comparaison sont des filtres AOX (polycarbonate 47 mm) prélevés sur la ligne « by-pass » du TEOM-FDMS (PM_{2.5}) lors de la campagne de Pékin (39 filtres de 2 h, du 7 au 14 août 2007). Ils ont ensuite été analysés au laboratoire pour leur teneur en anions et en cations selon le protocole analytique rapporté dans le chapitre précédent. Les mesures en ligne PILS-IC ont été moyennées pour correspondre aux pas de temps des prélèvements sur filtre. De manière générale, que ce soit les mesures anioniques ou cationiques, on observe une corrélation très forte entre les deux techniques de mesure.

Pour les mesures anioniques, l'espèce choisie comme « composé de référence » est le sulfate, car il est, parmi les composés que nous analysons, un des moins sujets aux artefacts lors de l'échantillonnage sur filtre. La Figure 42 présente les résultats obtenus pour nos 39 filtres. La corrélation entre les deux types de mesures est de bonne qualité puisque le r^2 est de 0.98.

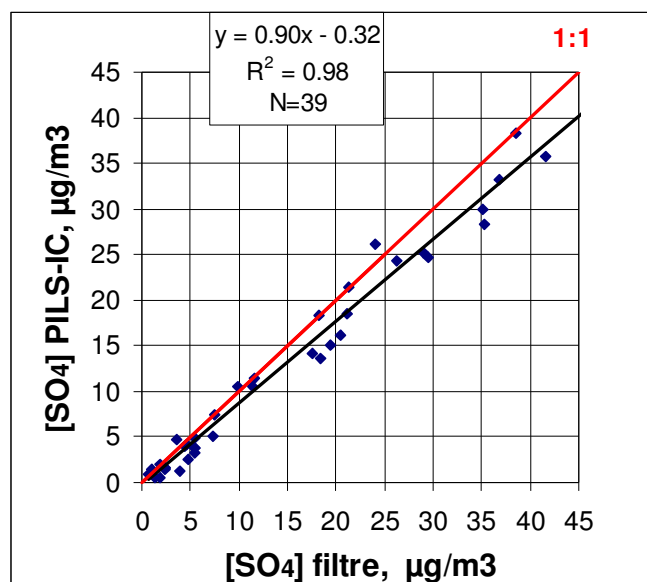


Figure 42 : Comparaison mesure filtre & mesure PILS-IC pour le sulfate.

En utilisant la comparaison croisée ($x=f(y)$ et $y=f(x)$), la pente moyenne est de (0.91 ± 0.02) , et l'ordonnée à l'origine de (-0.46 ± 0.29) ce qui est dans l'incertitude généralement rapportée pour des mesures PILS-IC (Orsini et al., 2003). L'ensemble des intercomparaisons réalisées entre filtres et PILS-IC sur Pékin est résumé dans le tableau suivant (Tableau 25). Ce tableau comprend les résultats des régressions croisées ($x = f(y)$ et $y = f(x)$) forcées et non forcées par zéro.

espèce	moyenne (µg/m3)	étendue	nombre de points	coefficient de corrélation (r^2)	pente	coefficient de corrélation (r^2)	pente	ordonnée à l'origine
SO4	12.94	0.56-41.53	39	0.99	(0.89 ± 0.01)	0.98	(0.91 ± 0.02)	(-0.5 ± 0.3)
NO3	7.13	0-52.97	33	0.93	(1.47 ± 0.05)	0.92	(1.40 ± 0.05)	(1.5 ± 0.6)
Na	0.15	0.03-0.47	19	0.93	(0.66 ± 0.03)	0.73	(0.68 ± 0.07)	(0.00 ± 0.01)
NH4	8.56	0.04-23.64	17	0.96	(1.20 ± 0.04)	0.9	(1.12 ± 0.07)	(0.9 ± 0.7)
NH4 PILS corrigé	9.37	0.05-27.66	17	0.96	(1.40 ± 0.05)	0.9	(1.31 ± 0.08)	(1 ± 0.8)
K	0.45	0.03-1.28	29	0.96	(0.83 ± 0.02)	0.9	(0.93 ± 0.04)	(-0.08 ± 0.03)
Ca	0.27	0.09-0.71	10	0.97	(0.67 ± 0.03)	0.85	(0.64 ± 0.07)	(0.01 ± 0.02)

Tableau 25 : Récapitulatif des intercomparaisons PILS-IC & filtres.

Le chlore, bien que présent sur les mesures PILS-IC à concentrations moyennes (sur les pas de temps des filtres) allant jusqu'à $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ne figure pas dans ce tableau en raison de son indétectabilité sur nos mesures filtres.

Pour certains ions, un nombre important de filtres n'ont pu être utilisés soit parce que les données PILS-IC n'étaient pas disponibles pour la totalité de la période, soit suite à des concentrations atmosphériques trop faibles pour être détectées. De manière générale, les coefficients de corrélations sont presque toujours supérieurs à 0.9 et permettent donc de confirmer la cohérence des mesures. En revanche, si pour certains ions la pente obtenue est très proche de 1 (sulfates, potassium), pour d'autres elle en est beaucoup plus loin (nitrates). Ces différences peuvent s'expliquer par de probables artefacts du prélèvement sur filtre et de la mesure PILS. Le nitrate par exemple est vraisemblablement associé à une phase semi-volatile et est de ce fait en partie perdu lors du prélèvement filtre ce qui explique une perte de près de 40 % pour la mesure filtre. Le cas de l'ammonium est plus complexe, car d'une part il a été montré récemment (Sorooshian et al., 2006) qu'il existait au sein du PILS une perte d'ammonium (5 à 20 %) et d'autre part une fraction de NH_4 , associée au NO_3 , est semi-volatile, ce qui entraîne généralement une perte lors de l'échantillonnage sur filtre. Ce sont donc des valeurs d'ammonium corrigées de 17 % qui sont nommées « NH_4 PILS corrigé » dans le Tableau 25. Le sodium et le calcium sont deux ions dont les teneurs dans l'eau ultrapure ne sont pas négligeables et qui sont de plus en relativement faibles concentrations lors de notre campagne. Il en résulte une forte dispersion des mesures.

De telles comparaisons ne permettent pas d'identifier directement tous les artefacts dont chacune des espèces chimiques est entachée lors de la mesure en ligne (difficulté d'attribuer les différences observées avec certitude aux filtres ou à la mesure en ligne), mais permettent de vérifier la cohérence des mesures rapides avec les méthodologies classiques et normées de prélèvements sur filtres.

➤ Comparaison avec des mesures chimiques faites par AMS

Cette comparaison a été faite lors d'une campagne océanographique du programme Européen OOMPH à bord du navire océanographique « Marion Dufresne ». Les mesures AMS réalisées sur cette campagne dans l'océan Atlantique Sud ont déjà donné lieu à une publication (Zorn et al., 2008). Nous nous intéressons ici uniquement à la comparaison des mesures de sulfate réalisées par les deux instruments. Le PILS-IC dans sa configuration embarquée sur le Marion Dufresne était équipé d'une coupure à $\text{PM}_{2.5}$ et mesurait toutes les 5 minutes les anions majeurs de l'aérosol : Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- . L'AMS pour sa part effectuait une mesure à $\text{PM}_{0.8}$ et toutes les 5 minutes de SO_4^{2-} et NO_3^- .

Afin de comparer les résultats donnés par les deux instruments, il est nécessaire de faire les hypothèses suivantes (pour nos conditions de mesures, océan Atlantique Sud) :

- ✓ tout le Chlore mesuré par PILS-IC est d'origine marine, ce qui permet de calculer le Sulfate d'origine marine d'après le rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de l'eau de mer ;
- ✓ tout le sulfate non marin ($\text{nss-SO}_4 = \text{Non Sea Salt SO}_4$) est non réfractaire et majoritairement contenu dans le $\text{PM}_{0.8}$.

On peut alors écrire :

$$[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{PILS}} - b \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{PILS}}$$

Équation X : Calcul du sulfate non marin par mesure PILS-IC.

Avec **b** le rapport SO_4/Cl de l'eau de mer égal à 0.14. La concentration atmosphérique de sulfate non marin ainsi calculé à partir des données PILS-IC est alors directement comparable avec la concentration de SO_4 donnée par l'AMS (Figure 43).

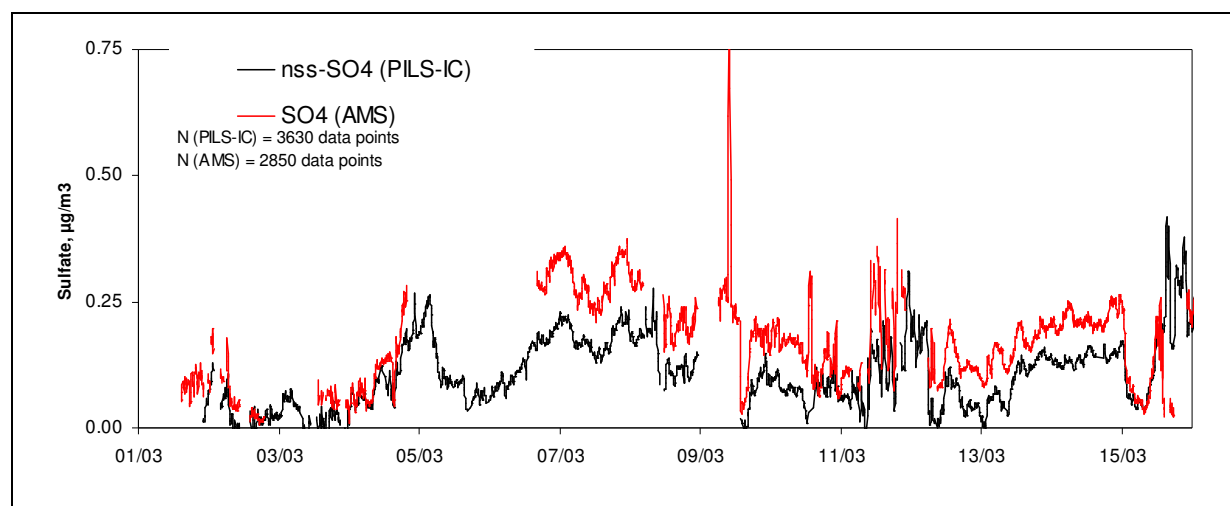


Figure 43 : Comparaison PILS-IC & AMS.

Le résultat moyen des régressions croisées ($x = f(y)$ et $y = f(x)$) de ces mesures de sulfate est présenté dans le Tableau 26. La pente est donnée pour l'expression de la mesure PILS-IC en fonction de la mesure AMS.

Nombre de points	Ordonnée à l'origine forcée à zéro		Ordonnée à l'origine libre		
	Coefficient corrélation r^2	pente	Coefficient corrélation r^2	pente	Ordonnée à l'origine
2461	0.91	(0.651 ± 0.03)	0.71	(0.784 ± 0.007)	(-0.030 ± 0.001)

Tableau 26 : Régressions données sulfate PILS-IC & AMS (5 min).

Malgré des conditions de terrain difficiles (mesures embarquées sur bateau), une méthodologie défavorable au PILS employant la soustraction de deux mesures (voir l'Équation X) et des hypothèses (détaillées précédemment), les corrélations sont de très bonne qualité avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.9 lorsque l'ordonnée à l'origine est forcée à zéro. La pente de 0.7 indique qu'il existe une différence de 30 % entre la mesure PILS et la mesure AMS. Les deux lignes de prélèvement des instruments étaient très similaires il est donc peu probable que des pertes de matières dans les lignes soient responsables de cette différence. En revanche, plusieurs explications sont possibles pour cette différence :

- ✓ l'hypothèse de la présence majoritaire du sulfate non marin dans le $PM_{0.8}$, peut être partiellement incorrecte ;
- ✓ l'origine entièrement marine du chlore mesuré dans le $PM_{2.5}$ peut être partiellement erronée, ce qui entraînerait une sur estimation du sulfate marin par le PILS, toutefois une surestimation de 30 % semble peu vraisemblable pour des mesures en Atlantique Sud ;
- ✓ l'AMS nécessite une calibration pour fournir des données quantitatives (généralement effectuée en utilisant la technique PILS-IC), il est donc probable que la différence provienne en partie de ce facteur ;
- ✓ ce type d'intercomparaison permet de mettre en évidence la fiabilité de la mesure PILS-IC puisqu'elle est capable de retranscrire très fidèlement les variations observées par l'AMS.

➤ Comparaison des deux collecteurs PILS (BMI & APPLIKON)

L'objectif de ce travail était double : d'une part, s'assurer que les différences de configuration des deux collecteurs PILS n'induisaient pas d'incohérence sur la mesure des ions et d'autre part que l'utilisation, imposée par la mesure TOC, d'un débit de rinçage plateau double sur le collecteur (0.7 mL/min contre 0.36 mL/min pour les mesures de chromatographie) n'était pas responsable d'une dégradation majeure de la qualité de mesure. Pour cette comparaison, les deux collecteurs PILS ont été chacun équipés d'une tête de coupure identique (Tête de coupure à 2.5 µm (SCC) à 16.67 L/min). Ils ont ensuite été raccordés à une électrovanne, qui en commutant toutes les 10 minutes, injecte alternativement un échantillon « PILS-BMI » et un échantillon « PILS-APPLIKON » dans l'instrument de chromatographie cationique. Nous avons travaillé avec l'analyseur cationique dont l'ion majoritaire est l'ammonium. L'ion suivant (en terme de masse) est l'ion sodium (traceur de sels de mer). Un jeu de régression pour ces trois composés est présenté ci-dessous (Figure 44). On note notamment que les points sont très peu dispersés pour le sodium.

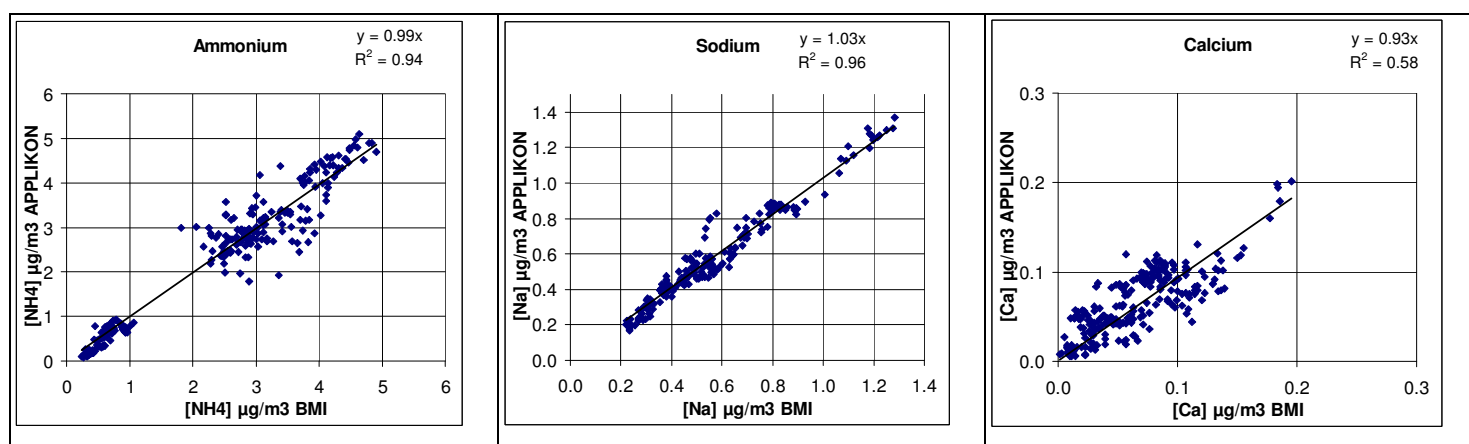


Figure 44 : Comparaison collecteurs BMI & APPLIKON, mesures cations forcées à zéro.

Si l'on regarde les résultats globaux des régressions rassemblées dans le Tableau 27 (moyennes des $x = f(y)$ et $y = f(x)$), on constate qu'elles sont généralement de très bonne qualité avec des coefficients de régression supérieurs à 0.9 et des pentes proches de 1. L'ordonnée à l'origine est très proche de zéro pour tous les ions étudiés, ce qui indique que nous n'avons pas de biais entre nos deux instruments et que les mesures de blancs sont donc cohérentes. Nous avons donc ici confirmation que les deux collecteurs fournissent des valeurs cohérentes entre eux (malgré leurs différences de configuration).

Espèce	N	Régression avec ordonnée à l'origine			Régression sans ordonnée à l'origine	
		R ²	pente	Ordonnée à l'origine	R ²	pente
Ammonium	265	0.94	(0.96±0.01)	(0.14±0.03)	0.98	(1.001±0.006)
Sodium	209	0.96	(0.94±.01)	(0.020±0.006)	0.99	(0.968±0.004)
Calcium	235	0.65	(1.14±0.04)	(-0.010±0.003)	0.90	(1.02±0.02)

Tableau 27 : Récapitulatif comparaison PILS BMI & PILS APPLIKON.

Cette comparaison permet également de s'assurer que nous pourrons, par la suite, utiliser indifféremment des mesures PILS-APPLIKON ou PILS-BMI sur nos mesures ioniques.

II.4 Qualification et validation de la mesure du carbone organique soluble (WSOC) par PILS-TOC

II.4.a Identification des sources d'erreurs

Cet instrument est composé du PILS-BMI et d'un analyseur TOC (Sievers 900). Les principales sources d'erreurs liées au collecteur sont communes au PILS-APPLIKON et au PILS-BMI et ont donc déjà été détaillées précédemment. De ce fait, nous ne présentons ci-dessous que les points concernant l'analyse WSOC proprement dite :

- ✓ répétabilité de la mesure WSOC ;
- ✓ stabilité de l'étalonnage de l'instrument (TOC Sievers 900) ;
- ✓ erreur sur la mesure en ligne (comparaison avec l'analyse avec passeur d'échantillon).

➤ Erreur sur la répétabilité de la mesure TOC

Cette mesure de répétabilité est réalisée en utilisant un standard de biphtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$), conseillé par le fabricant, car plus difficilement oxydable que le glucose et donc plus représentatif des matrices organiques complexes. La répétabilité a été réalisée à la fois avec un standard 400 ppb et avec de l'eau à très faible teneur en matière organique soluble (eau trace obtenue par Elga Stat) et pour un instrument fonctionnant sur le mode en ligne (voir chapitre précédent). Les moyennes des mesures ($N=15$) sont respectivement de (477.8 ± 3.8) ppb et (44.8 ± 3) ppb et représentent une variation entre 1 et 7 %. Pour des valeurs autour de 100 ppb (qui sont celles observées généralement par l'instrument PILS-TOC pour des mesures atmosphériques), cette variation avoisine les 5 %. Pour deux mesures successives utilisant le passeur d'échantillons, le constructeur indique une valeur de 2 % en moyenne. Ces mesures de répétabilité en ligne sont donc supérieures à ce qui est annoncé pour la mesure avec passeur d'échantillon, mais restent du même ordre de grandeur.

➤ Erreur sur la stabilité de l'étalonnage

À la différence de la mesure de chromatographie ionique, le SIEVERS 900 est un instrument vendu directement calibré (résultats donnés en ppb). Il est cependant recommandé de contrôler cette calibration et surtout d'en évaluer la stabilité au cours du temps en passant régulièrement des solutions standard. En cas de déviation de la calibration, il existe malgré tout une procédure pour calibrer de nouveau l'instrument. L'étalon utilisé est ici un standard de biphtalate de potassium. Les résultats de deux calibrations effectuées à quatre mois d'intervalle sont présentés (Figure 45). L'ordonnée à l'origine observée sur cette figure correspond à la valeur du blanc d'eau utilisé pour la préparation des standards. Comme attendu, la pente est très proche de 1 pour ces deux courbes. La variation de pente est ici de l'ordre de 7 % attribuable à la fois à la répétabilité de l'instrument (environ 5 %) et à la préparation au laboratoire des solutions de standards. Cette valeur est tout à fait cohérente avec ce qui est observé par [Sullivan \(2006\)](#).

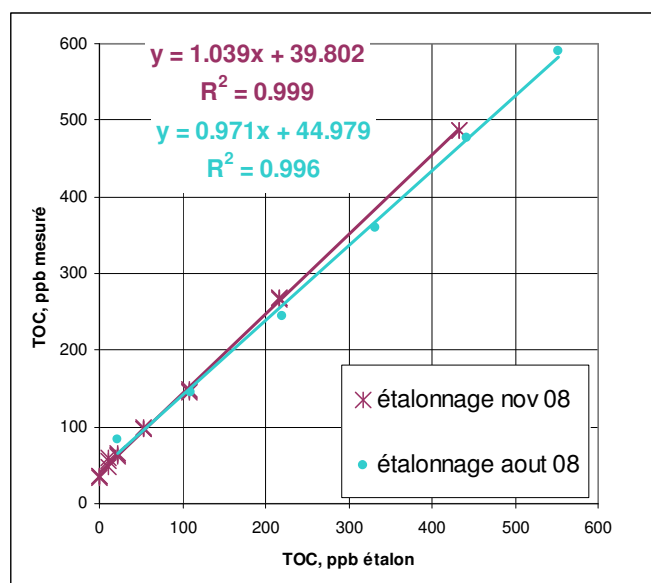


Figure 45 : Stabilité de l'étalonnage.

➤ Erreur sur la mesure en ligne (comparée à celle avec passeur)

La différence principale entre les deux types de mesure réside dans les circuits conduisant l'échantillon à l'analyseur. Pour comparer ces deux types de mesures, nous avons réalisé deux étalonnages : un premier avec le TOC900 en mode en ligne alimenté en solutions standards via le T décrit dans le chapitre précédent, et un deuxième avec le TOC900 en mode passeur d'échantillon (avec une alimentation via le « Sievers 900 autosampler »). La gamme d'étalonnage est réalisée, là encore, avec du phtalate de potassium pour des concentrations de 0 à 400 ppb de carbone. Les deux courbes obtenues sont rapportées Figure 46.

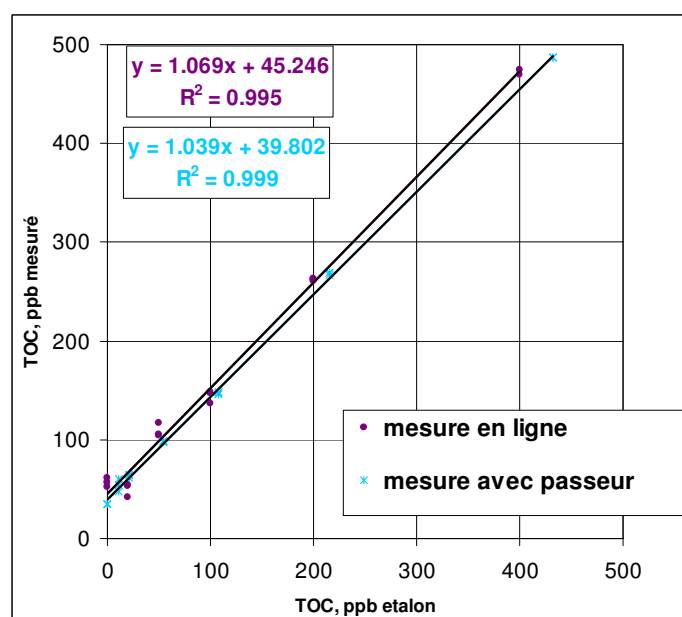


Figure 46 : Comparaison méthode en ligne & méthode laboratoire.

Nous avons montré précédemment que l'incertitude générée par la stabilité de l'étalonnage de la mesure TOC sur la pente est de l'ordre de 7 %. La différence entre la pente de l'étalonnage entre les méthodes en ligne et avec passeur est ici de 2.9 % et donc inférieure à l'incertitude liée à cette stabilité de l'étalonnage de l'instrument Sievers TOC 900. On peut donc en déduire que l'erreur induite par la mesure en ligne n'est pas significative (au regard des erreurs de stabilité de l'étalonnage).

II.4.b Incertitude sur la mesure de WSOC par PILS-TOC

L'utilisation d'un collecteur PILS-BMI rend le calcul de la concentration atmosphérique de WSOC très proche de celui de concentration d'un ion par PILS-IC. Ainsi, le calcul de la concentration atmosphérique de WSOC par PILS-TOC s'écrit :

$$[WSOC]_{air} = \frac{([WSOC]_{eau} - [WSOC]_{blc})}{A \cdot D_{air}} \cdot d_{eau}$$

Équation XI : Calcul de la concentration atmosphérique du WSOC.

Avec :

- ✓ $[WSOC]_{air}$: Concentration de carbone soluble dans l'air en $\mu\text{gC}/\text{m}^3$;
- ✓ $[WSOC]_{eau}$: Concentration de carbone soluble mesurée en ppb ;
- ✓ $[WSOC]_{blc}$: Concentration de carbone soluble pour le blanc en ppb ;
- ✓ A : Coefficient de dilution induit par l'eau vapeur dans le PILS ;
- ✓ D_{air} : Débit d'air ;
- ✓ d_{eau} : Débit d'eau de rinçage du plateau.

Comme pour le PILS-IC, nous avons utilisé la loi de propagation des incertitudes simplifiée (paramètres supposés indépendants). Rappelons que cela induit une incertitude finale qui reste une estimation probablement surévaluée de l'incertitude réelle de la mesure du WSOC. Le calcul de l'incertitude pour cet instrument s'écrit donc selon l'Équation XII :

$$\mu^2([WSOC]_{air}) = \left(\frac{\partial [WSOC]_{air}}{\partial [WSOC]_{eau}} \right)^2 \cdot \mu^2([WSOC]_{eau}) + \left(\frac{\partial [WSOC]_{air}}{\partial [WSOC]_{blc}} \right)^2 \cdot \mu^2([WSOC]_{blc}) + \left(\frac{\partial [WSOC]_{air}}{\partial A} \right)^2 \cdot \mu^2(A) + \left(\frac{\partial [WSOC]_{air}}{\partial D_{air}} \right)^2 \cdot \mu^2(D_{air}) + \left(\frac{\partial [WSOC]_{air}}{\partial d_{eau}} \right)^2 \cdot \mu^2(d_{eau})$$

Équation XII : Calcul du carré de l'incertitude sur la mesure WSOC.

Le calcul d'incertitude présenté ici en exemple correspond à une campagne de mesures tests réalisée en février 2009 au LSCE. Les différentes incertitudes relatives retenues sont résumées ci-dessous (Tableau 28) :

paramètre	Incrtitude relative %	Référence
Débit air (D _{air})	1	donnée constructeur (BMI)
Débit eau (d)	1	donnée constructeur (BMI)
Dilution (A)	5	estimation étude PILS-IC
[WSOC] _{eau}	5	Voir erreur sur la répétabilité
[WSOC] _{blc}	8	Estimation à partir des écarts types observés pour les mesures de blancs de cette campagne de mesure

Tableau 28 : Incertitudes relatives sur les paramètres de la mesure WSOC.

Remarquons que l'incertitude relative sur la mesure du débit d'eau de rinçage plateau rapportée dans le Tableau 28 est plus faible que celle utilisée pour le calcul de la mesure PILS-IC (PILS-APPLIKON) car le PILS-BMI utilise des seringues qui délivrent un débit beaucoup plus stable et minimisent de ce fait l'incertitude.

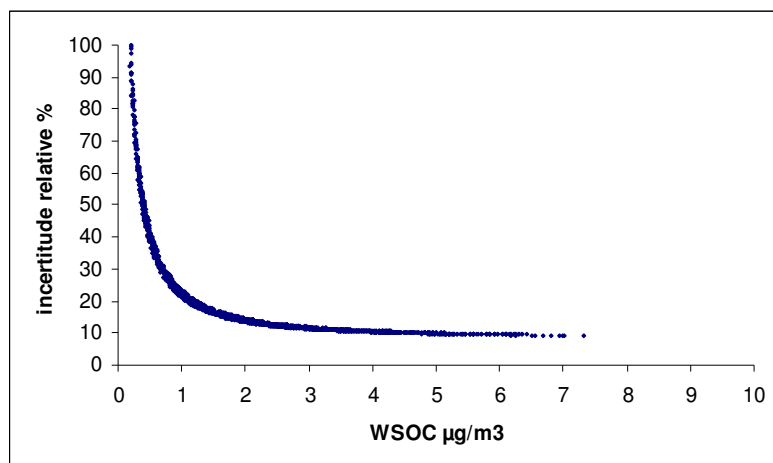


Figure 47 : Incertitude relative en fonction de la concentration.

La (Figure 47) rapporte l'incertitude totale liée à la mesure du WSOC par PILS-TOC lors de la campagne de mesures tests. Elle montre une asymptote autour de 10 % d'incertitude pour des concentrations de WSOC supérieures à 2 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$.

Cette valeur est plus faible que l'approximation proposée par Sullivan (2006) qui donne une incertitude estimée de l'ordre de 20 %. On peut raisonnablement penser que la différence réside essentiellement dans un meilleur contrôle des débits d'eau et d'air par le PILS-BMI diminuant ainsi fortement leur impact sur l'incertitude totale. La Figure 48, présente la répartition du poids des différents paramètres sur le carré de l'incertitude de la mesure WSOC. Pour notre configuration d'instrument PILS-TOC (collecteur BMI), les paramètres principaux sont donc les incertitudes sur la mesure du blanc et de l'échantillon, les paramètres liés au PILS représentant une faible proportion du carré de l'incertitude.

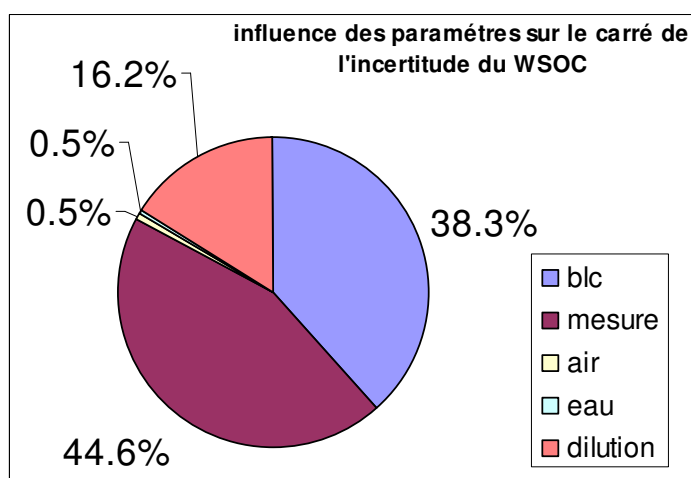


Figure 48 : Influence des paramètres sur l'incertitude carrée de la mesure TOC, Gif-sur-Yvette (2009).

II.4.c Validation des mesures atmosphériques de WSOC par PILS-TOC

Contrairement aux deux autres instruments, ces mesures n'ont pu être comparées qu'à des mesures filtres. En effet, nous n'avons pas à notre disposition d'autres instruments permettant d'accéder à ce paramètre.

➤ Comparaison avec des mesures WSOC réalisées sur filtres

Ce type de comparaison n'est que très rarement reporté dans la littérature. Miyazaki et al. (2006) rapportent ce type de comparaison pour des pas de temps de 12 h. Ils observent une différence de 12 % en moyenne, les filtres surestimant les concentrations par rapport à la mesure en ligne, avec un coefficient r^2 est de 0.89. La comparaison rapportée ici a été réalisée au cours d'une campagne de mesure en février 2009 au LSCE. Les prélèvements couvrent une période de huit jours avec une météo et des origines de masses d'air relativement contrastées. Le temps d'échantillonnage sur filtre retenu pour cette étude est de 6 h. Les prélèvements ont été réalisés avec un préleveur automatique Partisol Plus décrit dans le chapitre précédent, équipé d'un denuder VOC (Sunset Laboratory) et d'une tête de coupure $PM_{2.5}$. Les filtres choisis ici sont des filtres quartz QMA (Whatman) pré-brûlés permettant l'analyse des fractions OC et WSOC. Les mesures en ligne (PILS-TOC) ont été réalisées à $PM_{2.5}$ avec tête de coupure et denuder identique et moyennées sur les pas de temps d'échantillonnage des filtres.

La Figure 49 présente une des deux régressions linéaires. Le calcul de la pente moyenne ($y = f(x)$ et $x = f(y)$) donne (0.81 ± 0.03) et celui de l'ordonnée à l'origine $(-0.54 \pm 0.08) \mu gCm^{-3}$. Le coefficient r^2 est pour cette étude de 0.95.

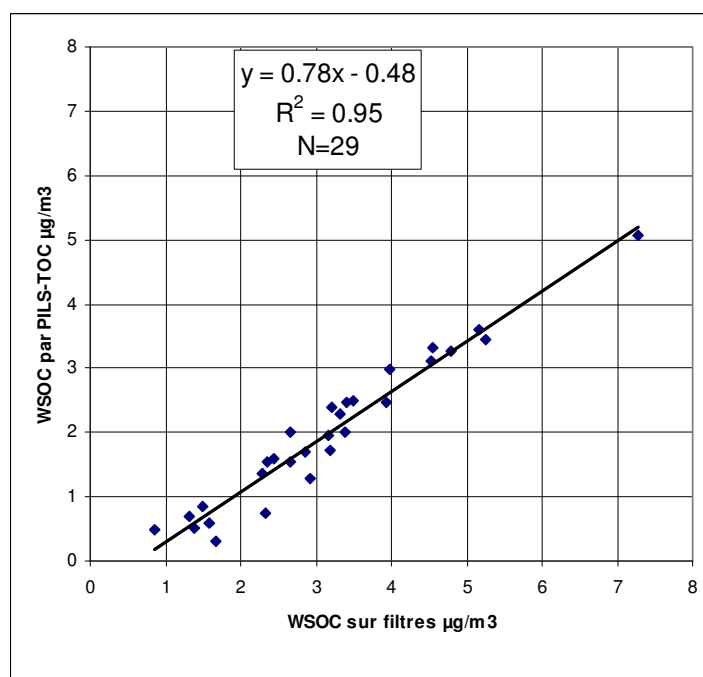


Figure 49 : Comparaison filtre et mesures en ligne pour la mesure du WSOC.

Comme l'étude de Miyazaki et al. (2006), nous trouvons que la mesure en ligne donne des concentrations en carbone soluble inférieures à celles des mesures sur filtre (19 % pour cette étude en moyenne contre 12 %). Nous trouvons également une très forte corrélation ($r^2=0.95$ contre 0.88) entre les deux types de mesures. Les deux études semblent donc cohérentes ce qui permet de valider la mesure en ligne PILS-TOC.

Plusieurs phénomènes sont vraisemblablement responsables des différences observées entre les deux méthodes d'analyse. Tout d'abord, malgré des prélèvements relativement longs dans le but de les minimiser, la présence d'artefacts positifs de prélèvement sur les filtres quartz peut contribuer à une surestimation des concentrations. D'autre part, les conditions de solubilisation de l'aérosol sont différentes entre les deux méthodes puisque le PILS-TOC solubilise l'aérosol en ligne et l'analyse immédiatement alors que la méthode sur filtre comporte une étape d'extraction pendant 14 h avant la mesure TOC dans les heures qui suivent. Dans ces conditions, les équilibres thermodynamiques qui régissent la solubilisation de l'aérosol organique sont vraisemblablement différents et peuvent conduire à la solubilisation de fractions différentes pour les deux méthodes. On peut penser par exemple qu'un équilibre cinétiquement lent pourrait avoir le temps de se mettre en place lors d'une extraction des filtres, mais pas lors de l'extraction en ligne. Ces phénomènes pourraient alors se traduire par une différence entre les deux méthodes des concentrations observées.

II.5 Qualification et validation de la mesure EC-OC par « EC-OC Sunset Field Analyzer »

II.5.a Identification des sources d'erreurs

L'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer permet, à partir d'un thermogramme d'analyse tel que celui rapporté en Figure 50, des mesures atmosphériques des concentrations de OC et de EC.

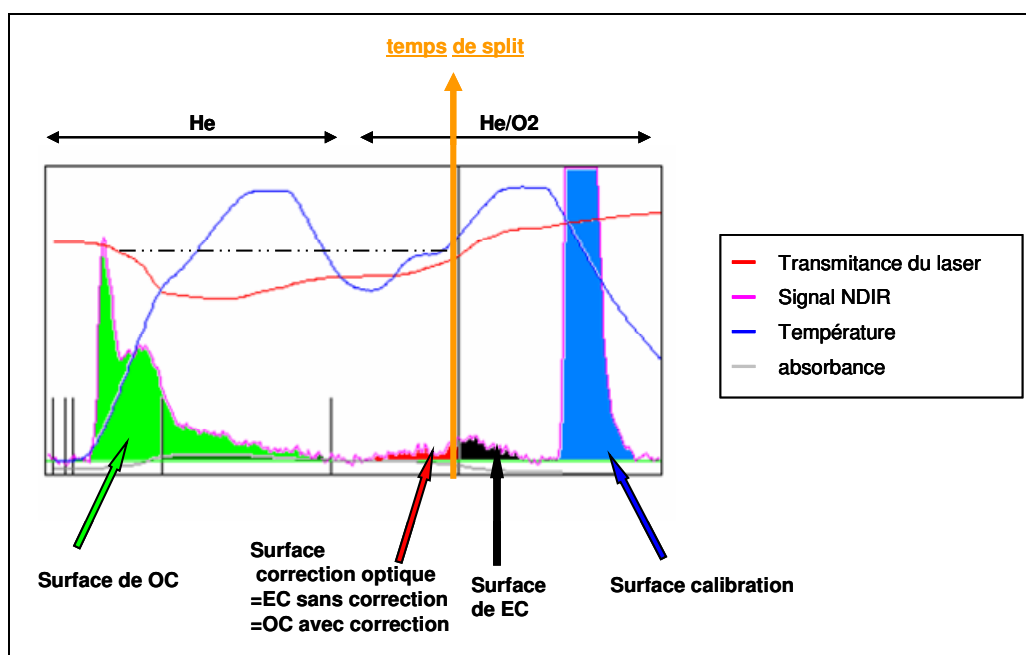


Figure 50 : Thermogramme obtenu par mesure EC-OC Sunset Field Analyzer.

Le calcul de la concentration de OC peut s'écrire selon la formule suivante (Équation XIII) :

$$OC(\mu gC / m^3) = \left[\frac{S_{OC}}{S_{ref} \cdot V} - \frac{S_{OCblc}}{S_{refblc} \cdot V_{blc}} \right] \cdot A \cdot B$$

Équation XIII : Calcul du OC atmosphérique par EC-OC Sunset Field Analyzer.

Ce calcul tient compte à la fois d'une mesure atmosphérique et d'une correction (blanc instrumental). Rappelons que la réalisation de ce blanc instrumental consiste à installer en tête de ligne un filtre total et à effectuer une mesure de OC (blanc dynamique).

Les différents paramètres sont :

- ✓ S_{OC} et S_{OCblc} sont les surfaces du thermogramme attribuées au OC lors de la mesure atmosphérique et lors de la mesure du blanc (unité d'aires) ;
- ✓ S_{ref} et S_{refblc} sont les aires attribuées au standard interne de calibration (CH_4) lors de la mesure atmosphérique et lors de la mesure du blanc respectivement (unité d'aires) ;
- ✓ V et V_{blc} sont les volumes d'air échantillonnés lors de la mesure atmosphérique et lors de celle du blanc dynamique (m^3) ;
- ✓ A est le coefficient de calibration de l'instrument, lié à la concentration en méthane du gaz étalon, à la pression et à la température. Il correspond à la masse de carbone (en μg) injectée par l'instrument à chaque fin de cycle et servant à la calibration. Ce coefficient s'exprime de la manière suivante (Équation XIV) :

$$A = \frac{C \cdot [CH_4] \cdot P}{T}$$

Équation XIV : Calcul de la constante de calibration du Sunset Field.

Où $[CH_4]$ est la concentration en % de méthane dans le gaz étalon, P et T la pression et la température de la boucle d'étalonnage et C une constante dépendant du volume de la boucle d'étalonnage, de la constante des gaz parfaits et de la masse molaire du carbone. Pour notre instrument, elle est de 11707.3. Enfin, B est un coefficient permettant de corriger la mesure des pertes de matière ayant pu l'affecter.

Pour la mesure du EC on pourra écrire de la même manière (Équation XV) :

$$EC(\mu gC / m^3) = \left[\frac{S_{EC}}{S_{ref} \cdot V} - \frac{S_{ECblc}}{S_{refblc} \cdot V_{blc}} \right] \cdot A \cdot B'$$

Équation XV : Calcul du EC atmosphérique par EC-OC Sunset Field Analyzer.

Avec :

- ✓ S_{EC} et S_{ECblc} sont les aires attribuées au EC lors de la mesure et atmosphérique et lors de la mesure du blanc dynamique ;
- ✓ B' est l'équivalent de B mais concerne la fraction carbone élémentaire. Il sera différent de B en raison de la répartition granulométrique différente de EC et OC.

Pour chacun des termes de l'Équation XIII et de l'Équation XV, nous avons cherché à évaluer l'incertitude en étudiant les paramètres pouvant les influencer. Nous avons ainsi établi que : B et B' sont liés essentiellement au contrôle du débit qui engendre une variation du diamètre de coupure au niveau de la tête de prélèvement. Les surfaces attribuées au OC, EC sont, elles, sensibles à la méthode d'intégration choisie et au temps de split (lui-même dépendant de la précision de la correction optique). Les surfaces des blancs dynamiques sont en outre fonction de l'efficacité du denuder VOC placé en amont de l'instrument. Dans la suite de ce paragraphe, nous rapporterons et détaillerons l'ensemble des sources d'erreurs identifiées sur les mesures EC et OC par l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer.

➤ Erreur sur le débit d'air et le diamètre de coupure des aérosols

Le « sharpcut » cyclone développé par la société BGI et vendu par Sunset Laboratory a été conçu pour un diamètre de coupure aérodynamique de $2.5\ \mu\text{m}$ à un débit de prélèvement de $8\ \text{L/min}$. La Figure 51 rapporte l'efficacité de coupure du cyclone en fonction du débit. Si l'on prend par exemple les deux campagnes majeures de ce travail (Paris et Pékin), les débits réels de travail mesurés par l'instrument étaient respectivement de $(9.18 \pm 0.19)\ \text{L/min}$ et $(9.12 \pm 0.34)\ \text{L/min}$ soit des variations relatives du débit comprises entre 2 et 4 %. Ces débits correspondent à des diamètres de coupure ambiants de $2.13\ \mu\text{m}$ et $2.15\ \mu\text{m}$. Il faut donc évaluer l'erreur commise en assimilant la mesure à $2.13\ \mu\text{m}$ à une mesure à $2.5\ \mu\text{m}$.

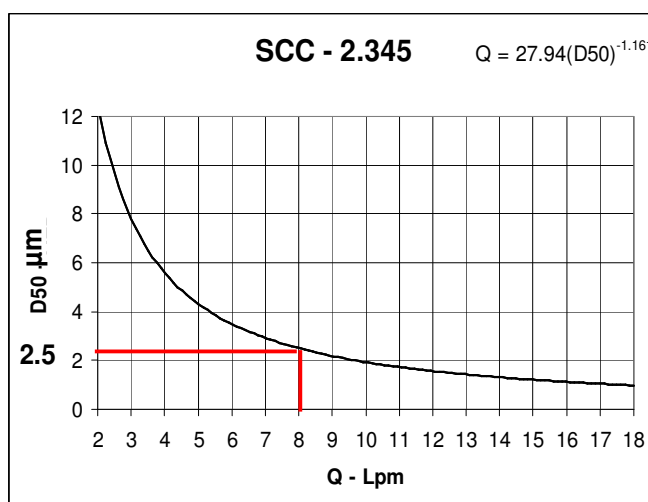


Figure 51 : Relation diamètre de coupure aérodynamique - débit de prélèvement (cyclone pour EC-OC Sunset Field Analyzer).

Pour ce faire, il est possible d'utiliser soit une granulométrie en masse directement obtenue par un échantillonnage avec un impacteur Dékati 13 étages, soit par conversion des mesures en nombre du compteur Grimm en mesure de masses (en utilisant la mesure parallèle de TEOM-FDMS) ce que nous avons fait pour la campagne de Pékin (Figure 52). Les coupures réelles sont représentées en rouge et la coupure nominale en vert. La masse située entre les deux représente donc la masse du PM_{2.5} qui échappe ici à l'échantillonnage.

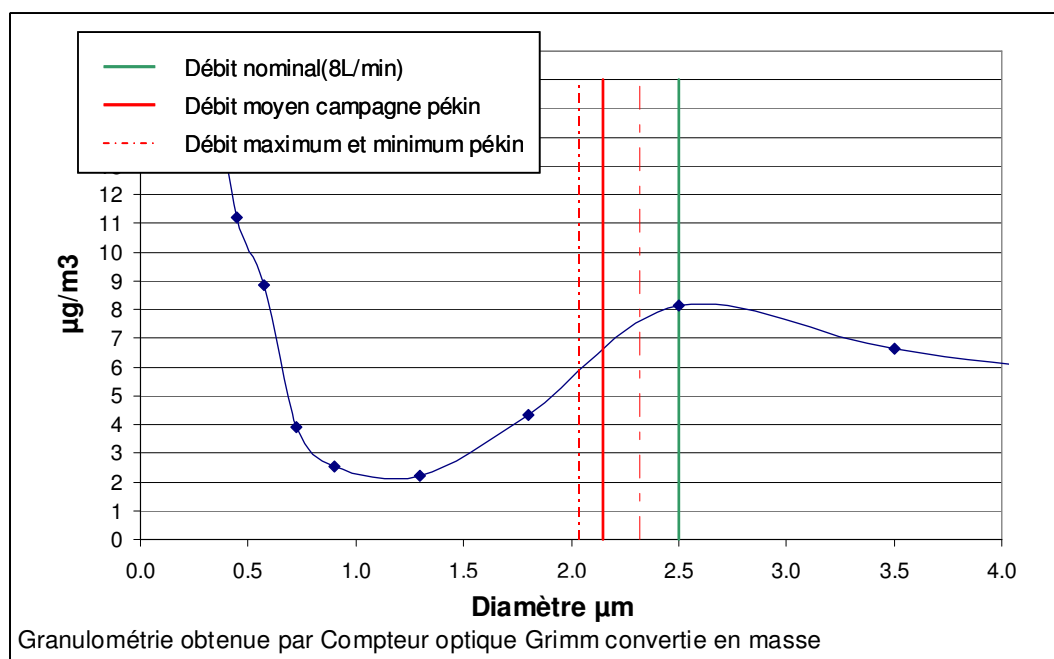


Figure 52 : Granulométrie moyenne obtenue avec l'OPC Grimm, Pékin (août 2007).

L'évaluation, de cette masse non collectée conduit à une erreur sur la masse totale PM_{2.5} d'environ 3-4 %.

Pour estimer la fraction non échantillonnée d'une espèce en particulier (EC ou OC), seule l'analyse chimique par classe de taille obtenue par Dékati 13 étages peut être utilisée. À titre d'exemple, les résultats de cinq impacteurs Dékati prélevés en été à Paris (Favez, 2008) ont été utilisés ici pour calculer la fraction 2.5-2.1 µm de EC et de OC échappant au prélèvement. Nous obtenons une perte d'environ 0.032 µgC/m³ pour le EC pour une concentration de 1.54 µgC/m³ dans le PM_{2.5} (soit 2.1 % de perte) et de 0.16 µgC/m³ pour OC sur 3.77 µgC/m³ dans le PM_{2.5}, soit une perte de 4.4 %. Les coefficients de correction à appliquer pour les mesures de EC et OC sont donc respectivement de (1.021 ± 0.008) et de (1.044 ± 0.017), leurs incertitudes ayant été évaluées en utilisant des écarts types. Cela revient à écrire la correction sous la forme de l'Équation XVI :

$$\begin{aligned} [EC](\mu g C / m^3) &= 1.021 \cdot [EC]_{Sunset} \\ [OC](\mu g C / m^3) &= 1.044 \cdot [OC]_{Sunset} \end{aligned}$$

Équation XVI : Expression de la correction générée par les variations de débit.

Où [EC] et [OC] sont les concentrations de EC et OC dans le mode fin (<2.5 µm)

Et [EC]_{Sunset} et [OC]_{Sunset} les concentrations réellement mesurées.

➤ Erreur sur le volume d'air échantillonné

Le débit d'échantillonnage est contrôlé par un débitmètre massique dont la précision donnée par le constructeur est de 5 %. La mesure lors de l'échantillonnage est continue et le volume échantillonné est enregistré et utilisé pour les calculs de concentrations. Sunset recommande de réétalonner environ tous les ans ce débitmètre en utilisant un débitmètre de référence.

➤ Erreur sur la correction optique et le temps de split EC-OC

Comme illustré au début de ce chapitre (figure 2), la détermination du temps de split permet de réattribuer le carbone pyrolysé à la fraction OC. La correction optique, qui permet de repérer ce temps de split, est susceptible d'être soumise à des interférences générées notamment par l'augmentation de température au cours de la mesure (augmentation du bruit laser) ou aux dépôts de matériaux réfractaires sur le filtre (oxydes métalliques présent, [Sciare et al., 2003](#)). La dérive progressive du signal laser est prise en compte dans le calcul proposé dans le logiciel du constructeur. Il est toutefois recommandé de changer le filtre dès que l'indicateur de correction laser atteint 0.8. Selon [Arhami et al. \(2006\)](#), l'utilisation d'un filtre vieux d'une semaine n'induit pas de biais dans la mesure. Dix thermogrammes ont été extraits de la base de données de la campagne de mesure de Pékin et utilisés pour tester l'influence d'une erreur sur la détermination du temps de split sur les surfaces attribuées à EC et OC. Ces thermogrammes ont été choisis pour leur diversité en concentrations de OC (entre 3 et $8 \mu\text{gC}/\text{m}^3$) et en rapports OC/EC (1.9 à 3.3). Cette étude montre que pour une variation de ± 3 s du temps de split, les variations engendrées sur les surfaces de OC et de EC sont toujours inférieures à 3 % pour OC et 5 % pour EC. Ces valeurs supérieures ont été retenues pour les calculs d'incertitude présentés plus loin.

➤ Erreur induite par le choix d'un programme en température

Plusieurs programmes standards pour la mesure thermo-optique des fractions EC et OC sont aujourd'hui utilisés en routine par la communauté scientifique (NIOSH, IMPROVE, EUSARII...). Le programme de température utilisé pour les campagnes de terrain de cette thèse correspond au programme par défaut de l'instrument EC-OC rapporté Tableau 29 :

Programme de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer			Programme de l'instrument EC-OC Sunset de laboratoire		
Température (°C)	Atmosphère	Temps (s)	Température (°C)	Atmosphère	Temps (s)
600	He	80	310	He	80
840	He	90	475	He	60
0	He	35	615	He	60
550	He-O ₂ 10 %	30	870	He	90
650	He-O ₂ 10 %	45	550	He-O ₂ 10 %	45
850	He-O ₂ 10 %	90	625	He-O ₂ 10 %	45
0	He-CH ₄ 5 %	100	700	He-O ₂ 10 %	45
			775	He-CH ₄ 5 %	45
			850	He-O ₂ 10 %	45
			870	He-O ₂ 10 %	75

Tableau 29 : Programme de température des instruments d'analyse EC-OC.

Les paliers de température de l'instrument de terrain sont donc différents de celui du laboratoire et rapportés également dans le Tableau 29. De nombreuses études ont montré que le choix des paliers de températures pouvait influencer le résultat de la séparation EC/OC voir (Chow et al., 2001). Pour la comparaison des résultats du EC-OC Sunset Field Analyzer avec ceux obtenus sur l'instrument de laboratoire (Bae et al., 2004) montrent cependant que la différence entre les deux programmes (Tableau 29) est négligeable et les résultats des deux méthodes statistiquement cohérents pour des filtres prélevés sur 24 h. Comme précisé plus loin, nous avons toujours utilisé dans ce travail des programmes de températures identiques pour nos intercomparaisons.

➤ Erreur sur la calibration interne (standard de CH₄)

Cette calibration interne est réalisée à chaque fin de thermogramme : elle consiste à emplir une boucle (0.8 mL) de méthane à 5 % dans de l'hélium. La surface du pic obtenue est utilisée comme référence pour le calcul des concentrations en carbone des fractions EC et OC du thermogramme. Ce standard interne permet de corriger d'éventuelles instabilités du détecteur, des débits de gaz et de s'assurer que l'instrument fonctionne correctement.

De manière générale, on constate que la surface de calibration ne varie que de quelques pourcents : 1.5 % pour la campagne de Pékin (août 2007), 1.8 % pour celle de Gif (janvier 2009) et 2.23 % pour celle de Paris (mai-juin 2007) montrant la bonne stabilité de l'instrument. Ce type de calibration repose sur l'hypothèse que l'injection d'un volume constant équivaut à l'injection d'une masse constante de carbone. Cette masse est utilisée dans le logiciel comme une constante, que l'on doit préalablement calculer pour les conditions locales de mesure (température et pression) en utilisant la loi des gaz parfaits. Habituellement, nous utilisons une pression d'une atmosphère et une température de 25 °C (cas de Paris et Pékin). La Figure 53 rapporte les résultats du calcul de l'erreur faite sur le coefficient de calibration (A) de l'instrument en fonction de l'altitude et de la température (dans la boucle d'injection de CH₄). Cette figure montre l'influence de ces deux paramètres et la nécessité de bien prendre en compte les données de pression et de température pour contraindre au maximum l'erreur faite sur le coefficient de calibration.

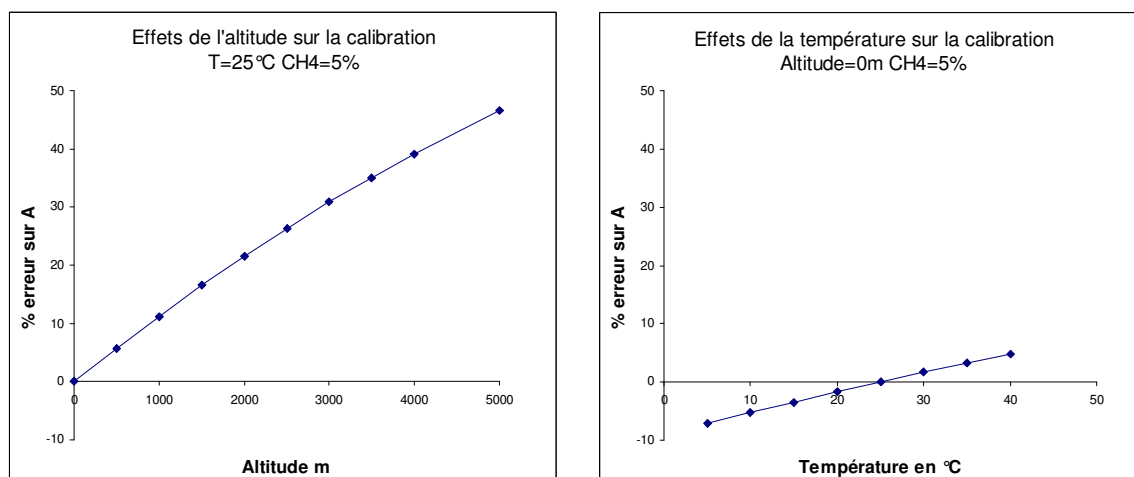


Figure 53 : Influence de la pression et de la température sur le calcul de la constante de calibration (A).

Il est important de noter également que cette constante de calibration tient compte de la concentration en méthane de l'étalon utilisé, il est donc nécessaire de changer cette valeur en cas de changement de bouteille de gaz de calibration sous peine d'introduire une nouvelle erreur. La Figure 54 présente, pour une gamme de concentrations du standard CH_4 allant de 4.7 à 5.3 %, l'erreur introduite sur le coefficient A si l'on prend comme concentration par défaut 5 %. Cette étude permet d'appréhender l'influence potentielle que peut avoir l'utilisation d'une fin de bouteille dont on sait que la concentration n'est jamais exacte. Notons cependant que les concentrations indiquées par Messer sont données avec une incertitude de 2 % ce qui correspond à une erreur de 1 % sur le facteur de calibration A.

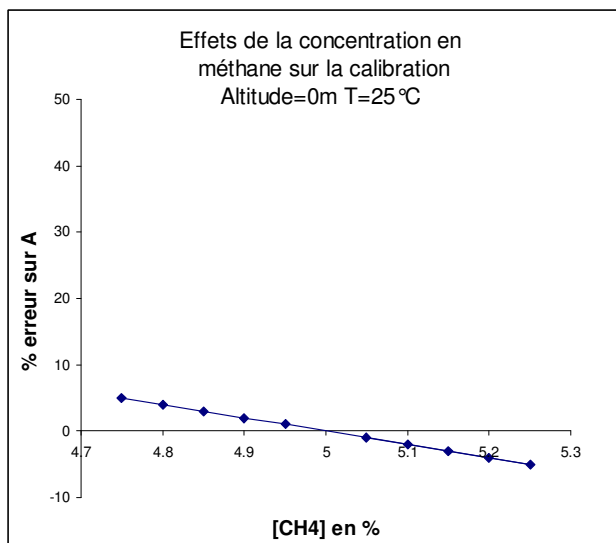


Figure 54 : Influence de la concentration réelle en gaz étalon sur le calcul de la constante de calibration (A).

➤ Erreur induite par la méthode d'intégration des thermogrammes

Pour évaluer l'impact de la méthode d'intégration sur le résultat de mesure, trois méthodes ont été comparées : deux intégrations liées à deux logiciels successifs fournis par Sunset (RTCalc408 et RTCalc413) et une intégration manuelle réalisée sous Excel d'après les fichiers bruts des signaux NDIR. Les thermogrammes de la campagne de Paris (mai-juin 2007) ont été traités par les trois méthodes. Afin de s'affranchir de l'effet d'une variation du choix du temps de split, seules les mesures où le même point de split était utilisé ont été intégrées à l'étude. Le choix de l'intégration entraîne en moyenne sur les 248 valeurs étudiées une variation de 5 % sur les surfaces attribuées à OC et EC. La même étude réalisée sur la surface de calibration donne une variabilité liée au choix de l'intégration de 1.3 % seulement.

II.5.b Incertitude sur la mesure EC&OC par EC-OC Sunset Field Analyzer

Le constructeur de cet instrument donne un calcul d'incertitude pour ses mesures EC et OC basé sur des tests réalisés sur un très grand nombre d'échantillons de concentration connue. Il indique ainsi que l'incertitude sur la mesure rapportée à la surface peut être écrite sous la forme de l'Équation XVII :

$$\text{incertitude } (\mu\text{gC}/\text{cm}^2) = 0.05.[X] + 0.2$$

Équation XVII : Calcul de l'incertitude sur la mesure de carbone (méthode Sunset).

Où [X] est la concentration de EC ou OC exprimée en $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$. La même formule est donc indifféremment appliquée au OC et au EC. La méthodologie de calcul rapportée dans cette thèse est radicalement différente et consiste à appliquer la propagation des incertitudes aux formules de calcul de OC et EC présentée précédemment (Équation XIII et Équation XV) en se basant sur la recherche d'erreur et les évaluations des incertitudes associées à chacun des paramètres. Pour cela nous calculons dans un premier temps l'incertitude sur le coefficient de calibration A qui permet d'attribuer à l'aire du pic de CH_4 à une quantité de carbone. Pour illustrer ce calcul d'incertitude, nous avons utilisé les mesures effectuées lors de la campagne de Pékin (319 points de mesure, du 3 au 16 août 2007). Pour cette campagne, la pression moyenne enregistrée par le capteur du Sunset est de (0.98421 ± 0.00039) atm et la température de (301.85 ± 1.3) °K. Nous avons considéré comme négligeables les incertitudes sur les grandeurs suivantes : volume de la boucle, masse molaire du carbone (prise à 12) et constante des gaz parfaits qui interviennent dans le calcul de la constante égale ici à 11707.3. L'expression de A devient alors (Équation XVIII):

$$A = \frac{11707.3.[\text{CH}_4]P}{T}$$

Équation XVIII : Expression de la constante de calibration (A), Pékin août 2007.

et l'incertitude associée s'écrit donc (Équation XIX) :

$$\mu^2(A) = \left(\frac{\partial A}{\partial [\text{CH}_4]} \right)^2 \cdot \mu^2([\text{CH}_4]) + \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)^2 \cdot \mu^2(P) + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)^2 \cdot \mu^2(T)$$

Équation XIX : Expression du carré de l'incertitude de A.

Où $\mu^2(X)$ est l'incertitude au carré de la grandeur X et $\left(\frac{\partial A}{\partial X} \right)^2$ le carré du coefficient de sensibilité associé à la grandeur X. Les valeurs des incertitudes retenues pour les différentes variables sont répertoriées ci-dessous :

- ✓ $\mu[\text{CH}_4] = 2 \%$ (donné par Messer) ;
- ✓ $\mu(P) =$ écart type de la mesure de pression sur la campagne ;
- ✓ $\mu(T) =$ écart type de la mesure de température sur la campagne.

Pour la campagne de Pékin ces calculs conduisent à : $A = 19.62 \mu\text{C}$ par injection d'après l'Équation XVIII et $\mu(A) = 0.40$ d'après la racine de l'Équation XIX soit au final :

$A = (19.62 \pm 0.40) \mu\text{gC}$ par injection de CH_4 .

Nous allons maintenant détailler le calcul de l'incertitude sur la concentration en carbone organique en utilisant le modèle explicité précédemment (Équation XIII) et que nous rappelons ici :

$$OC(\mu gC / m^3) = \left[\frac{S_{oc}(t)}{S_{ref} \cdot V} \cdot A - \frac{S_{OCblc}(t_{blc})}{S_{refblc} \cdot V_{blc}} \cdot A_{blc} \right] \cdot B$$

En utilisant la loi de propagation le carré de l'incertitude pour la mesure de OC va donc s'écrire selon l'Équation XX :

$$\begin{aligned} \mu^2(OC) = & \left(\frac{\partial OC}{\partial S_{oc}(t)} \right)^2 \cdot \mu^2(S_{oc}(t)) + \left(\frac{\partial OC}{\partial S_{ref}} \right)^2 \cdot \mu^2(S_{ref}) + \left(\frac{\partial OC}{\partial V} \right)^2 \cdot \mu^2(V) + \left(\frac{\partial OC}{\partial S_{refblc}} \right)^2 \cdot \mu^2(S_{refblc}) \\ & + \left(\frac{\partial OC}{\partial V_{blc}} \right)^2 \cdot \mu^2(V_{blc}) + \left(\frac{\partial OC}{\partial A} \right)^2 \cdot \mu^2(A) + \left(\frac{\partial OC}{\partial A_{blc}} \right)^2 \cdot \mu^2(A_{blc}) + \left(\frac{\partial OC}{\partial S_{OCblc}(t_{blc})} \right)^2 \cdot \mu^2(S_{OCblc}(t_{blc})) + \left(\frac{\partial OC}{\partial B} \right)^2 \cdot \mu^2(B) \end{aligned}$$

Équation XX : Incertitude carrée de OC, mesure EC-OC Sunset Field Analyzer.

Le calcul des valeurs moyennes observées pour les différents paramètres lors de la campagne de Pékin est résumé dans le Tableau 30. Ils y sont classés suivant leur poids dans le carré de l'incertitude.

	Paramètre	description	Valeur moyenne	Coefficient de sensibilité	Calcul de l'incertitude $\mu(X)$	$\mu(X)$ (incertitude)	incertitude carrée de OC	Poids du facteur dans $\mu^2(OC)$ %
1	S _{oc} (unité de surface)	Surface du thermogramme attribuée à la mesure	7406.787	0.00182	5 % (intégration) + 3 % (t split)	592.583	1.2496	61.1
2	V(m3)	Volume d'air prélevé	0.429	-31.111450	5 % (débitmètre)	0.021	0.4881	23.9
3	S _{ref} (unité de surface)	Surface du thermogramme attribué au standard	25323.787	-0.00053	1.5 % (stabilité) + 1.3 % (intégration)	709.066	0.1531	7.5
4	A (μgC / injection de CH ₄)	Constante de calibration	19.620	0.68303	Calcul précédent	0.4	0.0812	4
5	B (%)	Coefficient de perte de matière	1.044	11.76364	Estimé à partir d'impacteurs	0.017	0.0444	1.9
6	Socblc (unité de Surface))	Surface du thermogramme attribué au blanc	1014.000	-0.00152	5 % (intégration) + 3 % (t split)	81.120	0.0152	1.1
7	Vblc (m3)	Volume d'air prélevé lors de la réalisation du blanc	0.375	4.11537	5 % (débitmètre)	0.019	0.0060	0.4
8	Srefblc (unité de Surface)	Surface du thermogramme attribuée au standard lors de la réalisation du blanc	35323.000	0.00004	1.5 % (stabilité) + 1.3 % (intégration)	989.044	0.0019	0.1
9	Ablc (μgC)	Constante de calibration lors de la réalisation du blanc	20.000	-0.07716	Calcul précédent	0.4	5.3587*10-8	0
						$\mu^2(OC)$ moyen	1.9963	100
						$\mu(OC)$ moyen	1.3	

Tableau 30 : Calcul de l'incertitude sur la mesure OC du EC-OC Sunset Field Analyzer.

Il apparaît que le facteur majeur de l'incertitude dans notre calcul est lié à l'incertitude sur l'évaluation de la surface de OC de l'échantillon atmosphérique. L'incertitude sur le volume prélevé joue également un rôle non négligeable d'où l'importance de respecter la consigne de vérification régulière de la calibration du débitmètre interne de l'instrument. Pour la campagne de Pékin, nous trouvons donc une incertitude de $1.4 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ contre $1.2 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ si l'on utilise le calcul constructeur. En moyenne, les deux calculs sont donc très proches, mais la répartition des incertitudes en fonction des concentrations n'est cependant pas identique comme le montrent les graphiques suivants (Figure 55) qui présentent pour l'un l'incertitude (en $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) et pour l'autre l'incertitude relative en fonction de la concentration atmosphérique pour les 319 points de la campagne de Pékin (août 2007) :

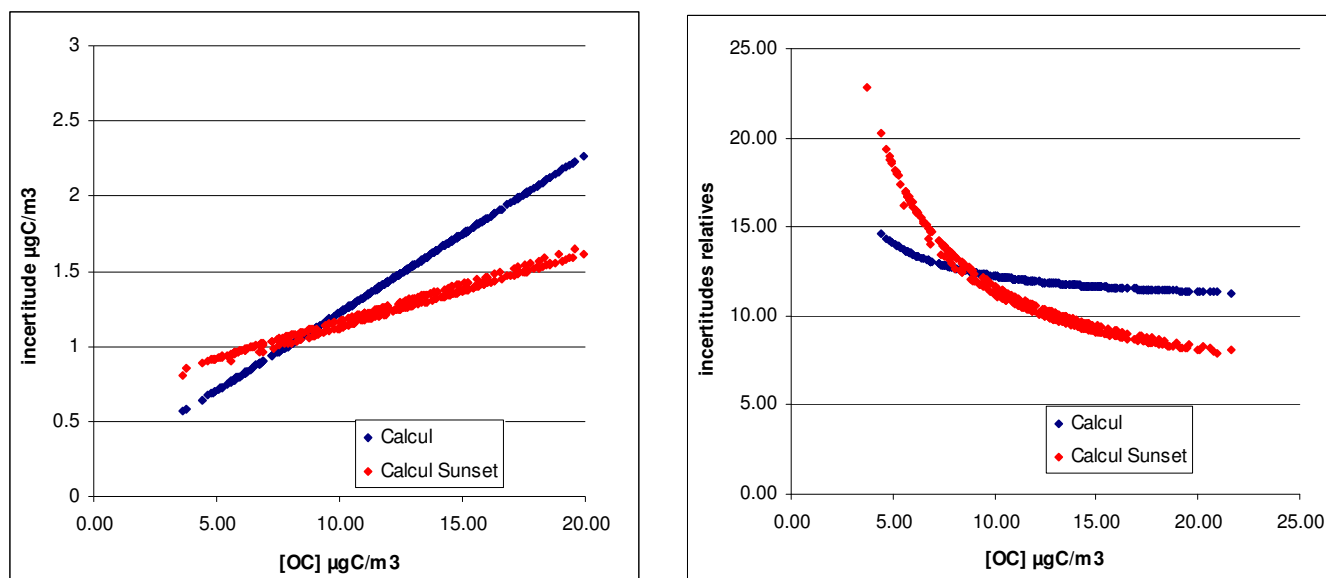


Figure 55 : Incertitudes sur les mesures OC en fonction des concentrations atmosphériques.

L'incertitude proposée par Sunset Laboratory comportant une valeur constante de $0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ induit de très fortes erreurs sur les faibles concentrations que l'on trouve régulièrement en stations de fond (sites récepteurs). En revanche, pour les très fortes valeurs, la tendance s'inverse et le calcul Sunset donne une incertitude plus faible que celle calculée dans ce travail. Le calcul de l'incertitude pour EC, est très semblable. Le poids des différents paramètres sur le carré de l'incertitude pour cette même campagne de Pékin (Août 2007, N=317 points) est résumé page suivante (Tableau 31).

	Paramètre	description	Valeur moyenne	Coefficient de sensibilité	Calcul incertitude $\mu(X)$	$\mu(X)$ (incertitude)	incertitude carrée de EC	Poids du facteur dans $\mu^2(EC)$ %
1	S_{EC} (unité de surface)	Surface du thermogramme attribuée à la mesure	3510.031	0.00182	5 % (intégration) +3 % (t split)	351.003	0.5229	72.4
2	$V(m3)$	Volume d'air prélevé	0.429	-14.67415	5 % (débitmètre)	0.021	0.1307	18.1
3	S_{ref} (unité de surface)	Surface du thermogramme attribué au standard	25323.787	-0.00025	1.5 % (stabilité) + 1.3 % (intégration)	709.066	0.0410	5.7
4	A (μgC / injection de CH_4)	Constante de calibration	19.620	0.32262	Calcul précédent	0.400	0.0217	3
5	$Secblc$ (unité de surface)	Surface du thermogramme attribué au blanc	2.400	-0.00152	5 % (intégration) + 3 % (t split)	0.240	$1.3289 \cdot 10^{-7}$	0.3
6	B' (%)	Coefficient de perte de matière	1.021	6.28839	Estimé à partir d'impacteurs	0.008	0.0033	0.4
7	$Vblc$ (m3)	Volume d'air prélevé lors de la réalisation du blanc	0.370	0.00972	5 % (débitmètre)	0.021	$3.3223 \cdot 10^{-8}$	0.1
8	S_{refblc} (unité de surface)	Surface du thermogramme attribuée au standard lors de la réalisation du blanc	35323.000	$1.03203 \cdot 10^{-7}$	1.5 % (stabilité) + 1.3 % (intégration)	989.044	$1.0419 \cdot 10^{-8}$	0
9	A_{blc} (μgC / injection de CH_4)	Constante de calibration lors de la réalisation du blanc	20.000	-0.00018	Calcul précédent	0.400	$1.3289 \cdot 10^{-13}$	0
						$\mu^2(EC)$ moyen	0.7166	100
						$\mu(EC)$ moyen	0.7410	

Tableau 31 : Calcul de l'incertitude totale sur la mesure EC du EC-OC Sunset Field Analyzer.

À partir des données moyennées sur toute la campagne, nous obtenons donc une incertitude de $0.8 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ (contre $0.9 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ avec la méthode Sunset). La différence de comportement des incertitudes pour les deux méthodologies est significative pour les faibles concentrations (Figure 56) :

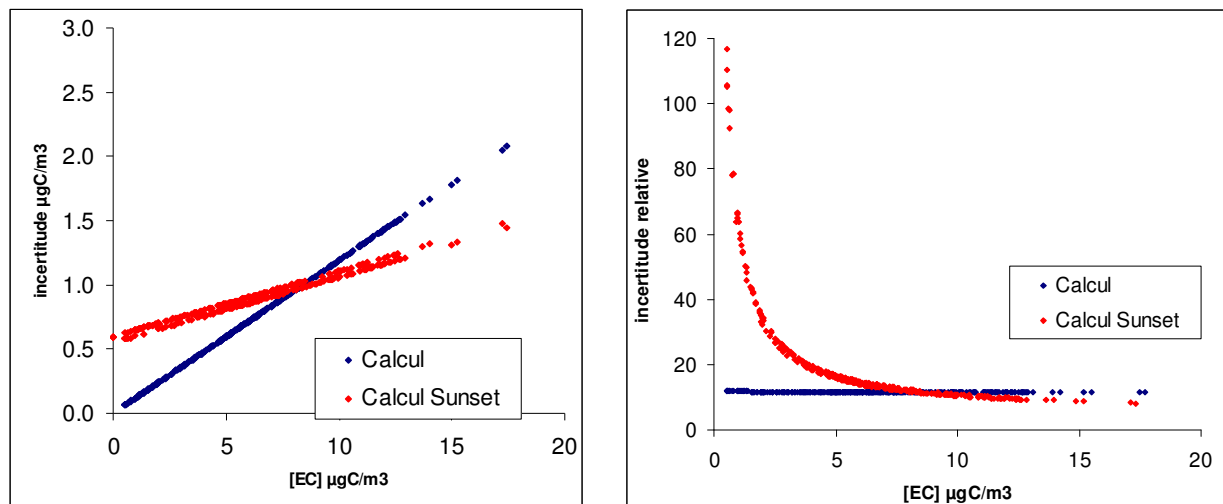


Figure 56 : Incertitudes sur les mesures EC en fonction des concentrations atmosphériques.

Là encore, cet écart s'explique par la valeur constante de $0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ proposée par Sunset Laboratory et qui, sur les faibles concentrations de EC, a un poids très important. On peut se poser la question de la réalité de ce chiffre ($0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$) étant donné que des mesures de blanc de carbone élémentaire donnent des valeurs généralement beaucoup plus faibles. De plus, le calcul de l'incertitude proposé par Sunset est rigoureusement le même pour l'instrument de laboratoire et celui de terrain, alors que les deux instruments n'ont pas a priori la même sensibilité. Que ce soit pour le OC ou pour le EC, l'incertitude finale se retrouve étroitement liée à la surface des pics de la mesure. Afin de diminuer l'incertitude sur ces surfaces, une solution alternative pourrait être d'adapter le programme de température de l'instrument afin de désorber les composés en un temps plus court ce qui affinerait les pics du thermogramme (augmentation du rapport signal sur bruit) et en faciliterait l'intégration (diminuant par ce biais l'incertitude associée).

II.5.c Validation des mesures de EC&OC par EC-OC Sunset Field Analyzer

➤ Comparaison avec des mesures EC-OC réalisées sur filtres

Cette comparaison a été réalisée dans le cadre de la campagne de Pékin (4 au 14 août 2007). Les conditions opératoires mises en place pour cet exercice sont les suivantes :

Les mesures de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer ont été effectuées suivant un cycle de 48 minutes de prélèvement suivies de 12 minutes d'analyses. Des filtres quartz (QMA 47 mm prébrulés), ont été prélevés en parallèle à un débit de $15 \text{ L}/\text{min}$, par un préleveur automatique type Partisol plus équipé d'un denuder COV similaire à celui de l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer. Une coupure à $2.5 \mu\text{m}$ a été réalisée sur les deux instruments (EC-OC Sunset Field Analyzer et Partisol Plus) permettant de ne prélever que l'aérosol fin. Afin d'être parfaitement synchronisé avec les mesures de l'instrument Sunset (et de récolter malgré tout suffisamment de matière carbonée pour l'analyse), le prélèvement sur filtre était réalisé en deux fois 48 minutes avec une pause de 12 minutes intermédiaire. Nous avons ainsi obtenu 79 points d'intercomparaison entre les deux techniques.

Les paliers de température du Sunset de laboratoire utilisés pour l'analyse des filtres ont été aussi rigoureusement que possible calqués sur ceux du EC-OC Sunset Field Analyzer (Figure 57) ceci dans le but de minimiser les biais liés à l'emploi de différents programmes de température entre les deux instruments. Les paramètres régissant la vitesse de montée en température et le refroidissement par les ventilateurs ont ainsi été modifiés afin de rendre aussi proche que possible les deux courbes de température.

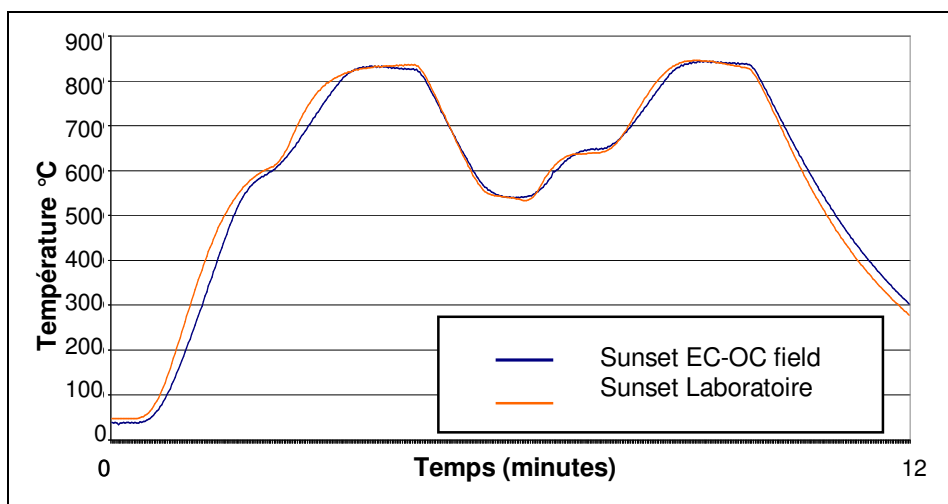


Figure 57 : Programmes de températures des instruments laboratoire et terrain.

L'analyse EC-OC au laboratoire est réalisée sur un échantillon de 1.45 cm découpé dans le filtre. Pour contrôler la représentativité de ces mesures, nous avons prélevé sur vingt filtres aléatoirement choisis (parmi les 79 utilisés pour l'intercomparaison), un deuxième punch de 1 cm² qui a été également analysé. Ce contrôle montre que la différence entre les sets de mesures obtenues avec les deux punches est très faible puisque la pente moyenne (obtenue en traçant $y=f(x)$ et $x=f(y)$) pour le TC est de (0.998 ± 0.035) , l'ordonnée à l'origine moyenne de (-0.33 ± 0.85) avec un r^2 égal à 0.96. La Figure 58 illustre ces tests en présentant une des régressions obtenues.

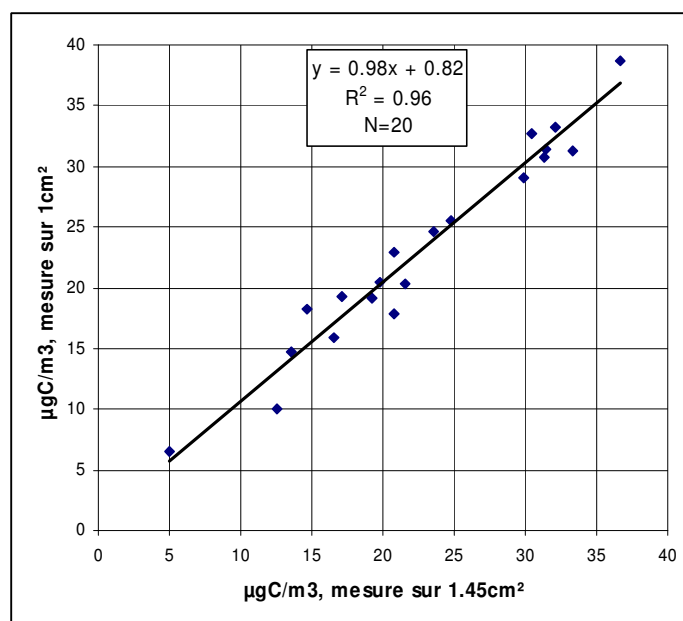


Figure 58 : Répétabilité de la mesure EC-OC Sunset de laboratoire, filtres avec deux punches (1.45 et 1 cm²).

Les mesures (TC,EC,OC) du Sunset terrain ont été comparées aux mesures laboratoire et le résultat est présenté ci-dessous (Figure 59 et Tableau 32). Rappelons que les données du Tableau 32 sont obtenues en utilisant les deux régressions $x = f(y)$ et $y = f(x)$.

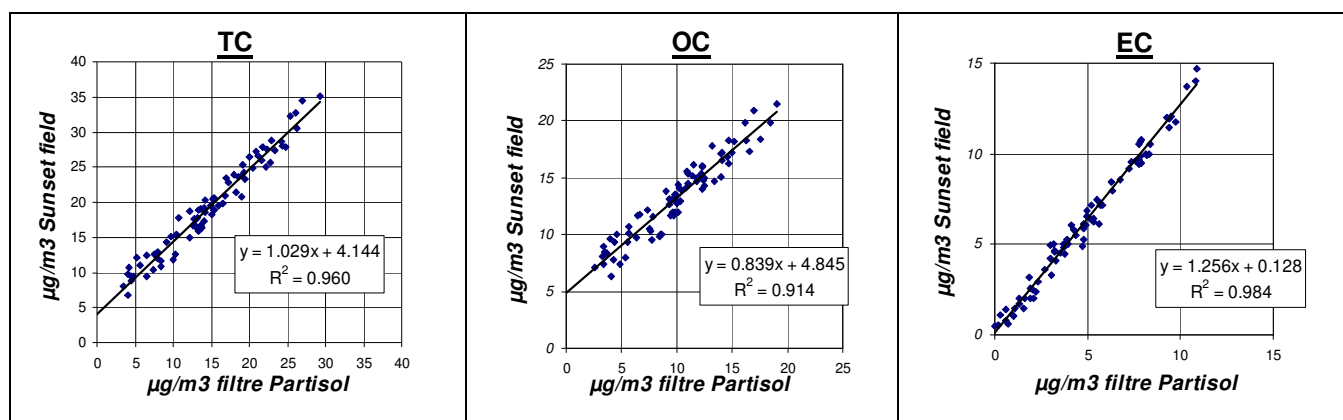


Figure 59 : Comparaison entre TC, OC et EC, EC-OC Sunset Field Analyzer et filtres.

	TC	OC	EC
pente	(1.050 ± 0.017)	(0.878 ± 0.022)	(1.266 ± 0.013)
Ordonnée à l'origine ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	(3.83 ± 0.31)	(4.45 ± 0.30)	(0.078 ± 0.073)
r^2	0.96	0.914	0.984
N	79	79	79

Tableau 32 : Résultats de la comparaison EC-OC Sunset Field Analyzer et filtres.

La pente obtenue pour la mesure du TC (1.05 ± 0.017) souligne la cohérence existant entre les deux méthodes de mesures. En revanche, on observe une ordonnée à l'origine de $(3.83 \pm 0.31) \mu\text{gC}/\text{m}^3$ sur cette comparaison de TC. La ségrégation entre EC et OC montre que cette ordonnée est entièrement due à la fraction OC qui présente une ordonnée à l'origine de $(4.45 \pm 0.30) \mu\text{gC}/\text{m}^3$. Notons ici que toutes les mesures filtres sont corrigées de la valeur des blancs ($0.67 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ pour OC) ce qui n'est pas le cas de la mesure en ligne. La corrélation entre les deux méthodes étant très bonne, on peut raisonnablement penser que l'ordonnée à l'origine est liée à un « blanc instrumental » créant un décalage systématique (offset) des valeurs de OC. Ceci est d'autant plus probable qu'il a été démontré au début de ce chapitre que même en absence de particules, l'instrument montrait un blanc significatif de carbone organique. L'adsorption en surface du filtre de VOC non piégés par le denuder pourrait expliquer le décalage.

➤ Comparaison des mesures EC et BC avec l'Aethalomètre

L'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer fournit une mesure optique de BC calculée à partir de l'absorption du laser (utilisé pour le split EC-OC). Cette mesure optique par transmission est donc très similaire à celle effectuée par l'Aethalomètre. La Figure 60 rapporte les deux séries de données (BC Aethalomètre à $\lambda=880$ nm et BC Sunset à $\lambda=660$ nm) obtenues à Pékin, période du 4 au 15 août 2007. Ces mesures sont très fortement corrélées ($r^2=0.951$), et l'étude réalisée sur ces 78 points de comparaison (mesures à 48 minutes) conduit à une pente de (0.877 ± 0.016) , une ordonnée à l'origine de $(-0.05 \pm 0.10) \mu\text{g}/\text{m}^3$.

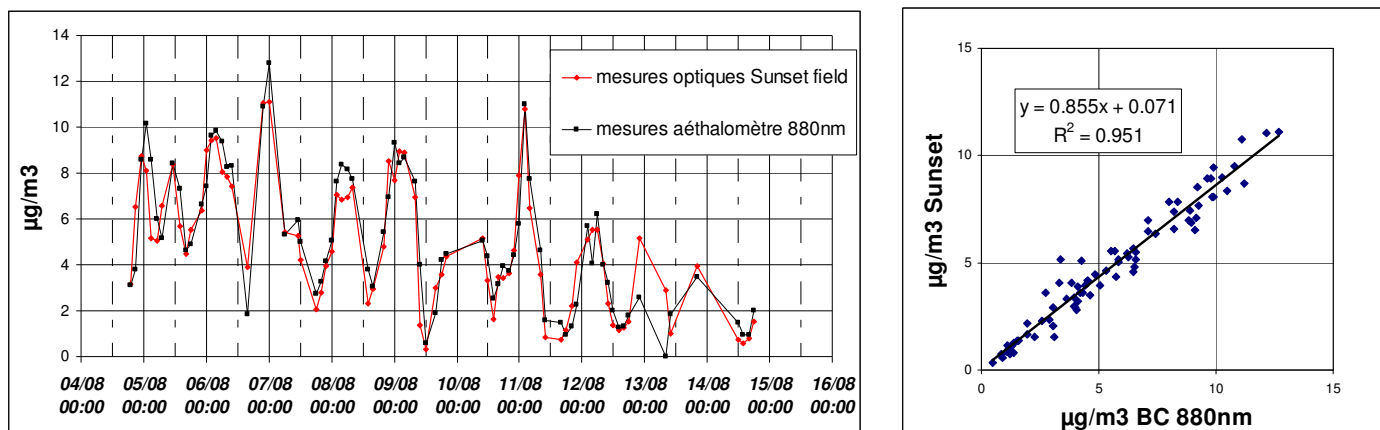


Figure 60 : Comparaison EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), mesures optiques EC-OC Sunset Field Analyzer et Aethalomètre.

En conclusion, les deux comparaisons présentées précédemment (filtres et Aethalomètre) montrent que l'instrument EC-OC Sunset Field Analyzer donne des mesures de EC (BC) et OC tout à fait cohérentes.

III Conclusion

Le travail d'optimisation et de réduction des erreurs n'est jamais terminé, il progresse constamment au fur et à mesure que s'affine la connaissance des instruments. Dans le même temps, la mise en oeuvre d'une démarche systématique de recherche des sources d'erreurs a permis de mettre en place une réflexion sur le fonctionnement des instruments et sur leurs limites. Les deux démarches sont donc complémentaires et les avancées ne se font pas linéairement. Le calcul d'incertitudes permet de mettre en évidence les paramètres cruciaux pour l'obtention d'une mesure en ligne de qualité et d'y porter une attention particulière lors des expériences de terrain.

Ceux cernés dans cette étude comme ayant un poids important dans l'incertitude finale sont résumés ci-dessous (Tableau 33). Notons que la mesure PILS-IC est réalisée avec le collecteur d'APPLIKON alors que la mesure TOC est effectuée avec le PILS de BMI. Cela explique notamment l'importance que prend dans l'incertitude de la mesure ionique le débit de rinçage du plateau.

	PILS-IC	PILS-TOC	EC-OC Sunset Field Analyzer
Paramètres importants	1- Pente étalonnage 2- Débit rinçage plateau 3- Coefficient dilution 4- Blanc	1- Blanc 2- Mesure 3- Coefficient dilution	1- Surface de mesure 2- Volume prélevé
Solutions envisagées	1- Etalonnage en cours de campagne 2- Utilisation de pompes à seringue 3- Utilisation d'un standard Li 4- Améliorer la qualité de l'eau sur le terrain	1- Améliorer la qualité de l'eau sur le terrain 2- Concentrer au maximum l'échantillon 3- Utiliser la mesure parallèle de PILS-IC avec standard Li	1- Augmenter la résolution des pics en modifiant les programmes 2- Contrôler régulièrement le débitmètre, en utiliser un plus précis

Tableau 33 : Paramètres principaux contribuant à l'incertitude des instruments.

Connaître l'incertitude sur les mesures permet aussi d'en faciliter l'interprétation et parfois de la nuancer. En ce qui concerne le parc instrumental étudié ici, ces calculs ont mis en évidence sa grande précision. En effet, pour la campagne de Pékin l'incertitude sur la reconstruction de la masse oscille entre 5 et 15 % avec une valeur moyenne de 8 %, alors même que les conditions expérimentales étaient loin de l'optimal (notamment la qualité de l'eau). Pour la plupart des instruments, nous avons montré que l'incertitude dépend des conditions d'utilisation sur le terrain, le calcul est donc en théorie à refaire pour chaque campagne. Cependant, comme ce ne sont généralement pas les sources d'erreurs qui changent, mais leurs intensités, il est relativement facile d'utiliser la méthode mise en place dans le cadre de ce projet pour effectuer rapidement les calculs pour d'autres campagnes.

Pour le parc d'instruments de mesure en ligne de la chimie de l'aérosol que nous avons construit ici, l'étude a donc permis de mettre en place des « consignes d'utilisation sur le terrain » et de montrer la qualité des mesures qu'il fournit. Pour tester ses capacités à répondre aux enjeux ayant motivé sa construction, il a ensuite été déployé lors de campagnes intensives de terrain.

CHAPITRE III : Étude en mégapoles - Paris -

I Introduction

Paris est une importante mégapole de l'Europe de l'Ouest et sa pollution atmosphérique peut être considérée comme représentative de celle observée dans les pays industrialisés. Paradoxalement, Paris est restée relativement peu étudiée ces dernières années comparativement à d'autres mégapoles. Dans un contexte de contraintes de plus en plus fortes concernant les réductions de pollutions entraînant la mise en place de normes toujours plus nombreuses et contraignantes, l'étude de l'origine des dépassements de seuils devient primordiale. Ces normes ont d'abord concerné les PM_{10} avec des valeurs limites aujourd'hui fixées à $40 \mu g/m^3$ en moyenne annuelle et un nombre de dépassements de seuils de 35 par an (moyenne journalière dépassant $50 \mu g/m^3$). La fraction $PM_{2.5}$ ayant été reconnue comme potentiellement plus dangereuse, elle vient aussi d'être légalement contrainte par une récente directive de l'Union Européenne (2008/50/CE) qui fixe une valeur limite de $25 \mu g/m^3$ en moyenne annuelle pour 2015, puis de $20 \mu g/m^3$ pour 2020. Actuellement, les moyennes annuelles de $PM_{2.5}$ sur Paris sont en général autour de $15-20 \mu g/m^3$ (données AIRPARIF mesures TEOM-FDMS) ce qui est très proche de la nouvelle norme même si ces valeurs sont relativement faibles comparativement à ce qui peut exister ailleurs en Europe. Ainsi (Lonati et al., 2008) rapportent-ils en bruit de fond urbain une valeur de $41.9 \mu g/m^3$ pour la ville de Milan et (Querol et al., 2008) des valeurs comprises entre $20-30 \mu g/m^3$ pour les principales villes espagnoles (période 1999-2005, pesées gravimétriques).

La campagne de mesure présentée ici s'inscrit dans le cadre du projet AEROCOV. Ces mesures réalisées en mai-juin 2007 sont une première approche pour documenter la fraction $PM_{2.5}$ de la ville de Paris, en particulier l'origine des particules et leurs transformations. Ce type d'étude est un passage obligatoire pour réduire la pollution urbaine puisqu'il permet de comprendre les mécanismes de formation des aérosols et d'en cerner les sources. Ces informations sont en effet cruciales pour les acteurs travaillant sur l'amélioration de la qualité de l'air, car elles leur permettent de mettre en place des stratégies de contrôle efficaces. La campagne a eu lieu sur les toits du bâtiment du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP, Figure 61).



Figure 61 : Photo du LHVP.

-Étude en mégapoles-Paris-

Situé dans le 13^e arrondissement, en bordure du parc de Choisy et proche de la place d'Italie (Figure 62), ce site de prélèvement permet d'obtenir des mesures non parasitées par des sources proches et pouvant de ce fait être considérées comme représentatives du bruit de fond de l'agglomération parisienne.

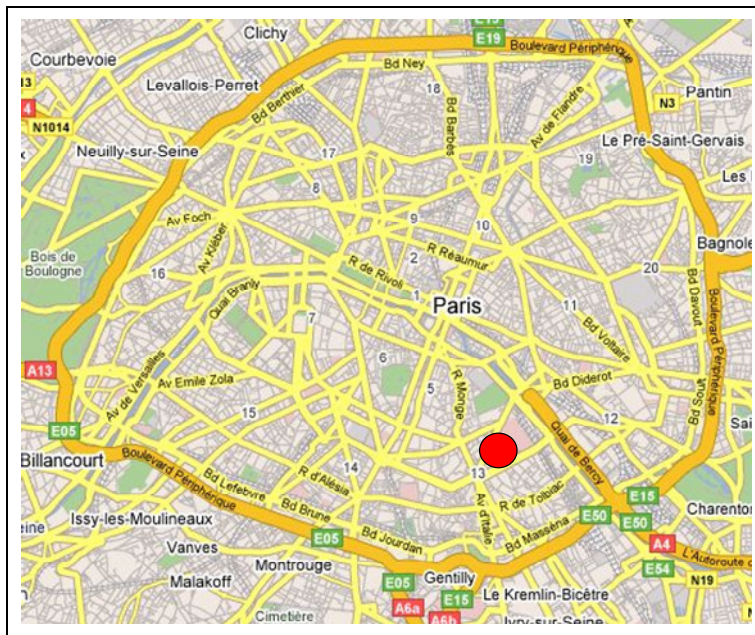


Figure 62 : Situation du LHVP.

Le parc d'instruments déployé, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 34, comprenait des analyseurs en lignes donnant accès à des mesures sur des pas de temps horaires et même parfois plus courts. Des prélèvements sur filtres complétaient le dispositif.

Instrument	Composés mesurés	Temps de résolution
Mesures Gaz		
GC-FID	C2-C6	30 min
GC-FID	C6-C12	30 min
Cartouches (analysées par GC-MS)	BTEX, Chlorés, Crésols	variable
Analyseur CO	CO	1 min
Mesures Aérosol		
EC-OC Sunset Field Analyzer	EC,OC	1 h
TEOM-FDMS	PM _{2.5}	6 min
Aethalomètre	Absorption à 7λ	5 min
Néphélomètre	Coefficient de diffusion à RH<40%	5 min
Filtres quartz avec denuder COV	Ions, EC, OC, WSOC	Jour/nuite ou 2 h
Filtres quartz sans denuder COV	Ions, EC-OC + artefacts gaz	Jour/nuite ou 2 h
Mesures annexes		
Station météo (Campbell scientifique)	Température, humidité, radiation, vitesse et direction du vent	1 min

Tableau 34 : Instruments présents pour la campagne de Paris mai 2007.

L'étude portant sur la fraction fine des aérosols ($PM_{2.5}$), chacune des lignes de prélèvement des instruments était équipée d'un système de coupure à $2.5\ \mu m$ (Figure 63) adapté au débit nominal de l'instrument.



Figure 63 : Photo des têtes systèmes de coupure $PM_{2.5}$.

Il est à noter que lors de la campagne, ni le PILS-IC ni le PILS-TOC n'étaient disponibles et la chimie rapide a donc été reconstruite à partir des autres données (données optiques avec le Néphélomètre, masse sans artefact avec le TEOM FDMS). C'est ainsi que les valeurs horaires de la somme totale des ions ont été obtenues sans cependant pouvoir détailler la contribution des différents ions. Quant aux mesures de carbone organique soluble, elles ont toutes été réalisées sur des filtres prélevés toutes les 2 heures en journée. Ces prélèvements parallèles réalisés sur filtres ont aussi été utilisés pour contrôler les instruments et la méthode de reconstruction. D'après les résultats obtenus ici, qui s'appuient sur des hypothèses concernant le transport (confirmées par l'utilisation du modèle CHIMERE), l'aérosol mesuré lors de la campagne a deux origines principales : produit « localement » en île de France nous l'appellerons local, « importé » des régions et/ou des pays limitrophes (ou de plus loin) nous le nommerons continental.

Au vu des données de $PM_{2.5}$, la campagne peut être divisée en trois périodes : la période du 27 mai au 2 juin (II) où les concentrations de $PM_{2.5}$ sont relativement faibles et les masses d'air arrivant sur Paris sont essentiellement d'origine marine et les deux périodes (23 mai – 27 mai (I) et 2 juin – 11 juin (III)) pouvant être considérées comme des périodes de pollution et où les masses d'air proviennent d'Europe du Nord ou de l'Est. Présentant des caractéristiques très proches ces deux périodes ont été regroupées lors de l'interprétation des résultats. Notons ici que les masses d'air d'origine marine véhiculent relativement peu d'aérosol en proportion de ce dont elles se chargent en atteignant la région parisienne. Les concentrations observées lors de ces épisodes sont donc considérées comme représentatives de l'aérosol local.

Les résultats présentés dans l'article qui suit montrent que ces grandes différences de concentrations observées selon l'origine de la masse d'air sont également associées à de grandes différences de composition chimique.

Notons encore que les apports locaux et continentaux d'aérosols sur la ville de Paris ont pu être quantifiés moyennant trois hypothèses :

- ✓ premièrement que les sources locales peuvent être considérées constantes ;
- ✓ deuxièmement que les concentrations enregistrées lors des périodes de masses d'air marin sont représentatives uniquement de l'aérosol local ;
- ✓ troisièmement que les conditions météorologiques observées (faibles variations de vitesse du vent, pluviosité, hauteurs de couche limite semblables) n'entraînent pas de changements majeurs de dilution de l'aérosol.

Dans ces conditions, les concentrations $PM_{2.5}$ observées lors des périodes caractérisées par des masses d'air d'origine européennes (I et III) peuvent être considérées comme la somme d'une contribution locale caractérisée lors de la période (II) et d'une contribution continentale. Une soustraction de la moyenne du $PM_{2.5}$ observée pendant la période (II) de la moyenne des concentrations des périodes (I) et (III) donne alors la contribution continentale. Par ce calcul nous trouvons que lors de périodes de pollution, plus des deux tiers de la masse de $PM_{2.5}$ (77 %) est d'origine continentale alors que la fraction locale ne représente que 23 %.

Ce même calcul réalisé pour chacune des fractions chimiques majeures de l'aérosol permet de montrer également que la composition chimique de ces deux contributions est très différente. Comme le montre la Figure 64, l'aérosol local est essentiellement composé d'aérosol carboné (EC et POM) dont la fraction organique est aux deux tiers secondaire (méthode EC traceur) et majoritairement soluble (mesures WSOC) alors que l'aérosol continental est lui fortement dominé par les ions. L'importance relative de cette fraction soluble observée localement est une indication de la grande réactivité de l'aérosol organique local à cette période de l'année.

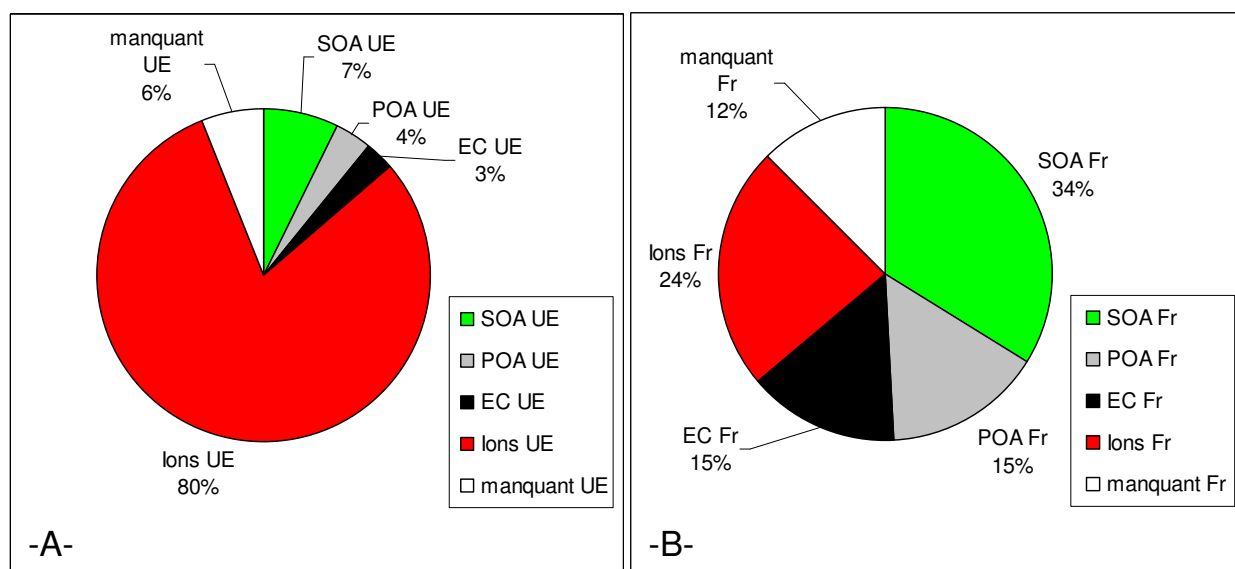


Figure 64 : Composition à Paris de la fraction d'aérosol d'origine continentale (A) et locale (B), Campagne de Paris mai-juin 2007.

Cette étude montre la potentialité de la chimie rapide pour la déconvolution fine des sources locales et continentales de la région parisienne et de leur caractérisation chimique. Ce jeu de données obtenu sur des pas de temps courts permet la comparaison avec CHIMERE, le modèle actuellement utilisé en qualité de l'air sur la région parisienne (Hodzic et al., 2004, 2006, Bessagnet et al., 2005, <http://www.prevoir.org/fr/index.php>) et ces résultats sont présentés dans le paragraphe suivant l'article.

La deuxième partie de l'article s'intéresse plus particulièrement à la fraction organique afin d'en déterminer l'origine primaire et secondaire et leurs propriétés de solubilité. La méthode dite « EC traceur » est utilisée pour calculer les fractions primaires et secondaires, tandis que les mesures de carbone organique soluble (WSOC) sont utilisées pour déterminer les propriétés de solubilité de ces deux fractions. Il est ainsi montré ici que pour cette campagne l'aérosol organique est aux deux tiers secondaire et soluble, confirmant dans ce cas la validité de l'hypothèse que l'aérosol organique secondaire est majoritairement soluble. Les résultats de cette campagne concernant l'aérosol carboné pourront être utilisés ultérieurement pour l'amélioration de CHIMERE où ces espèces ne sont pas assez contraintes.

II Article

Investigating regional and continental aerosol sources of PM_{2.5} in Paris (France) during springtime from fast chemical measurements

Jean Sciare^{*}, O. d'Argouges, R. Sarda-Estève, C. Gaimoz, and V. Gros

LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, unité mixte CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

^{*} Corresponding author: L.S.C.E.
CEA Orme des Merisiers, Bat. 701
91191 Gif-sur-Yvette, France
Phone: +33 1 69 08 24 01
Fax: +33 1 69 08 77 16
Jean.sciare@lsce.ipsl.fr

Key words: PM_{2.5}, TEOM-FDMS, sources, ions, secondary organic aerosols

ABSTRACT

Hourly concentrations of inorganic salts (ions) and carbonaceous material in fine aerosols (aerodynamic diameter, A.D. $< 2.5 \mu\text{m}$) have been determined from fast measurements performed for a 3-week period in spring 2007 in Paris (France). The sum of these two chemical components (ions and carbonaceous aerosols) has shown to account for most of the fine aerosol mass ($\text{PM}_{2.5}$). This time-resolved dataset allowed investigating the factors controlling the levels of $\text{PM}_{2.5}$ and showed that polluted periods with $\text{PM}_{2.5} > 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were characterized by air masses of continental (European) origin and chemical composition made by 75 % of ions. By contrast, clean marine air masses have shown the lowest $\text{PM}_{2.5}$ concentrations (typically of about $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$); carbonaceous aerosols contributing for most of this mass (typically 75 %). The rather stable levels of carbonaceous aerosols observed during this study suggest that the region of Paris is a major contributor to this fraction. By opposite, long-range transport from Europe is proposed as the main contributor for ions measured in Paris during springtime. The use of artefact-free measurements of $\text{PM}_{2.5}$ made by TEOM-FDMS has shown to amplify the contrast between periods with low (respectively high) $\text{PM}_{2.5}$ concentrations. Although carbonaceous aerosols showed to be mainly produced at regional scale, our results also suggest that almost 2/3 of organic carbon measured in Paris is of secondary origin, pointing out the high reactivity of organic aerosols and gas precursors, in the few hours following their formation and/or transformation.

I. INTRODUCTION

Fine aerosols in urban areas have been recognized as having strong but poorly understood adverse effects on health (Nel, 2005); they may have also a significant climatic role at regional scales, inducing strong radiative forcing by directly scattering the sunlight and indirectly change cloud properties through the formation of cloud condensation nuclei (Ramanathan et al., 2007). Many of these effects will critically depend on aerosol chemical composition which exhibits large temporal and spatial variability in urban atmosphere. Fast measurements of these chemical constituents will be particularly valuable to account for this large variability. They are also required for efficient source apportionment studies like positive matrix factorization which often require dataset with significant variability as it can be obtained with time-resolved measurements (Eatough et al., 2008). With a population of about 12 millions inhabitants, Greater Paris (France) is the most populated megacity in Europe and among the few located in developed countries. Due to its favorable geographical situation (far from other big European cities and influenced very often by clean oceanic air masses), it may be considered as a good candidate for investigating the build-up of urban air pollution from temperate industrialized countries.

Particulate mass of fine aerosols with aerodynamic diameter below $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) is continuously monitored at several stations from great Paris for almost 8 years by the local air quality network, AIRPARIF. Till the end of the year 2006 these measurements were performed using conventional on-line automatic systems (R&P TEOM; see Patashnik and Rupprecht, 1991) and did not show significant trends with rather stable yearly mean values ranging 13 to $16\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (<http://www.airparif.asso.fr>). Since the beginning of 2007, a new $\text{PM}_{2.5}$ measurement method has been adopted by the all the French air quality networks using R&P TEOM-FDMS instruments which account for semi-volatile aerosol species like ammonium nitrate. Following this new protocol, $\text{PM}_{2.5}$ yearly mean concentration has raised to $21\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the urban area of Paris in 2007 bringing this level even closer to the $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ yearly mean limit value recommended by Europe. Efficient abatement policies aiming at reducing levels of $\text{PM}_{2.5}$ in Paris will need to be fed by source apportionment studies and exhaustive aerosol chemistry studies (chemical mass balance). However, still very few studies are available on the chemical speciation of Paris aerosols. They comprise preliminary characterizations of carbonaceous aerosols (Ruellan and Cachier, 2001), carbon and lead isotopes (Widory et al., 2004), or semi-volatile species (Favez et al., 2007). Modelling studies over Paris have been reported in literature but concerned only PM_{10} or TSP size fractions (Bessagnet et al., 2005; Hodzic et al., 2006). As a result, chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ over the region of Paris remains poorly documented and regional versus continental sources largely unknown.

Fast determination of the main chemical constituents of $\text{PM}_{2.5}$ is reported here for the first time in Paris and covers a 3-week period of spring 2007. Reconstruction of $\text{PM}_{2.5}$ is then performed and compared with artifact-free $\text{PM}_{2.5}$ measurements obtained independently. Regional and continental sources of $\text{PM}_{2.5}$ (and its main chemical constituent) are discussed in light of this time-resolved dataset. Finally, insights on the secondary origin of organic aerosols are also presented in the following from two different approaches.

II. EXPERIMENTAL

Measurements were performed on the terraced roof (14m above ground level) of the Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (Paris, 13th district; $48^{\circ}44'44''\text{ N}$, $2^{\circ}21'35''\text{ E}$). This site corresponds to a station of AIRPARIF and is considered as being representative of Paris background air pollution (Favez et al., 2007). Results presented here were obtained from 23 May 2007 to 10 June 2007. Meteorological parameters were monitored at the site every 5 min using a Campbell Scientific weather Station.

II.1 Field instruments

Continuous (6 min time resolution) measurements of PM_{2.5} (nonvolatile plus semi-volatile) were performed by a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) Model 1400 from Rupprecht & Pataschnik equipped with a Sample Equilibration System (SES) and a Filter Dynamic Measurement System (FDMS, 8500 model series) (Grover et al., 2005).

A mono-wavelength (525 nm) integrating nephelometer (ECOTECH, Model M9003) was operated with a 50% cut-off diameter inlet of 2.5 µm (sharp Cut cyclone Model SCC 1.828, BGI Incorp., MA) to provide light scattering coefficient (σ_{sp}) measurements every 5min. A silicagel Diffusion Dryer (Model 3062, TSI Incorp., USA) mounted upstream of the nephelometer was used to keep relative humidity (RH) inside the nephelometer below 40 % in order to minimize the role of water uptake onto aerosols which is known to alter (σ_{sp}) measurements. More information on the operation, calibration, detection limit can be found in Sciare et al. (2008a).

Equivalent Black Carbon (EBC) measurements were obtained from 5-min integrated light absorption measurements performed by a seven-wavelength Aethalometer (Model AE-31, Magee Scientific) running at 5 LPM and equipped with a 50% cut-off diameter of 2.5 µm (R&P, Albany, NY).

Hourly concentrations of EC and OC in the fine fraction were obtained in the field from a semi-continuous ECOC field analyzer (Sunset Laboratory, Forest Grove, OR; Bae et al., 2004) running at 8 LPM. A Very Sharp Cut Cyclone (VSCC) (BGI Inc., Waltham, MA) was used in order to achieve a 50 % cut-off diameter of 2.5 µm. A denuder provided by the manufacturer was set upstream in order to remove possible adsorption of VOC onto the filter. Measurement uncertainty given by the ECOC analyzer is poorly described in literature and was estimated at ± 20 % as proposed by Peltier et al. (2007).

II.2. Filter sampling and chemical analyses

Fine (A.D. < 2.5 µm) aerosols were collected continuously on 25 mm diameter pre-fired quartz filters (QMA) at a flowrate of 6.8 ± 1.5 LPM. Aerosol cut-off diameter at this flowrate was achieved using the same sharp cut cyclone as for the ECOC analyzer. A denuder identical to the one used upstream of the ECOC analyzer was set between the cyclone and the filter holder in order to minimize artefacts due to VOC adsorption within the filter matrix. Sampling intervals were typically of the order of 12 h. A total of 36 filter samples were then collected during the campaign. Half of the 25 mm diameter QMA filters were analyzed for their EC and OC content using a thermo-optical carbon analyzer (ECOC Lab Instrument, Sunset Lab.) implemented with the NIOSH thermal program (Birch and Cary, 1996). The detection limit and analysis uncertainty given by the manufacturer are of 0.2 µgC/cm² and 5 %, respectively. A total of 7 blanks were taken in the field covering the duration of the campaign and showed non detectable amounts of EC. An average value of 0.78 ± 0.15 µgC/cm² for OC blanks was calculated and subtracted from the OC values obtained in the field. Water-soluble organic carbon (WSOC) and ion analyses were achieved on the second half of the QMA quartz filters. WSOC measurements were performed using a total organic carbon analyzer (TOC, Model Sievers 900, Ionics Ltd, USA) in which ammonium persulphate and UV light (185 and 284 nm) are used for the oxidation and the quantification of organic carbon. More information on filter extraction protocol, detection limit, and calibration can be found in Sciare et al. (2008b). Concentrations of WSOC were corrected from blank filters taken in the field showing an average WSOC concentration of 0.54 ± 0.18 µgC/cm². Ion composition (anions, cations) of the filter samples were also determined following the extraction and analytical protocol described in Sciare et al. (2005).

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Validation of EC & OC field measurements

Hourly BC data obtained optically by the EC-OC field instrument were compared with the equivalent BC data (EBC) given by the Aethalometer when both instruments were running in parallel (23/05-10/06). A very good agreement was found between the 2 dataset ($r^2 = 0.94$; $N = 417$) with a slope close to one (0.96). Comparison between OC concentrations measured in the field (ECOC analyzer) with OC measurements obtained from filter sampling showed a good agreement ($r^2 = 0.76$; $N = 34$) with a slope close to 1 (1.01). An intercept of $3.03 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ was found between these 2 datasets. As proposed by [Peltier et al. \(2007\)](#), this intercepts could be due to positive artefacts with the non-blank corrected ECOC analyzer. Field OC data discussed in the following were then corrected from this constant value of $3.03 \mu\text{gC}/\text{m}^3$. Particulate organic matter (POM) concentrations reported in the following were calculated using an OC-to-POM conversion factor of 1.6 as proposed by [Turpin & Lim \(2001\)](#) for urban aerosols.

III.2. Determination of ion concentrations and reconstruction of PM_{2.5}

Real-time ion measurements were not available during this campaign and were calculated using light scattering coefficient reconstruction, following the methodology reported in detail by [Sciare et al. \(2008a\)](#). Briefly, a simple model assuming an external mixing of the particles with constant dry mass scattering efficiencies and constant aerosol types ([Malm et al., 1994, 2000](#)) is used here to reconstruct the light scattering coefficient (σ_{sp}), following the equation:

$$\sigma_{sp} = \alpha_{ions} f(RH) [(NH_4)_2SO_4] + [NH_4NO_3] + \alpha_{POM} [POM] + \alpha_{seasalt} [seasalt] + \alpha_{dust} [dust] \quad (1)$$

Where α_X stands for the mass scattering efficiency of the chemical species [X]. It is assumed here that $(NH_4)_2SO_4$ and $(NH_4)NO_3$ have a similar mass scattering efficiency (α_{ions}) assigned to be $3\text{m}^2/\text{g}$ which is an average of values commonly reported in literature ([Sciare et al., 2005 and references therein](#)). The mass scattering efficiency of POM (α_{POM}) is taken equal to $4\text{m}^2/\text{g}$ ([Malm et al., 1994](#)). Since nephelometer measurements were not significantly affected by water uptake onto particles, a constant enhancement factor, $f(RH)$, equal to one is taken here. The contribution of dust and sea salt aerosols to the light scattering coefficient (equation 1) is neglected here due to their low concentrations determined from filter sampling (data not shown here) and due to their low mass scattering efficiencies. Based on these assumptions, equation 1 can be then re-written as:

$$[\text{ions}] = (\sigma_{sp} - 4 \times [\text{POM}]) / 3 \quad (2)$$

where [ions] stands for the sum of $[(NH_4)_2SO_4]$ and $[(NH_4)NO_3]$.

Hourly concentrations of ions are calculated from this equation (2) for the period (23/05-10/06). An overall uncertainty associated with this calculation was estimated to be of the order of 30 %, taking into account uncertainties associated with the field instruments, OC-to-POM conversion factor, and light scattering efficiencies (α_{ions} and α_{POM}). Comparison of this dataset with filter data measurements (sum of ammonium, nitrate, sulfate) is pretty good (slope of 1.03, $r^2 = 0.76$; $N = 27$) although filter data may have been partially altered due to sampling artefacts related to the quantification of ammonium nitrate. These hourly concentrations of ions are summed with [POM] and [BC] data obtained from the ECOC analyzer in order to derive a PM_{2.5}(CHEMISTRY) that is compared with measured PM_{2.5}(TEOM-FDMS) in [Figure 1](#). A very good agreement can be observed in this figure between these two datasets ($r^2 = 0.96$; $N = 418$) with a slope of 0.93 and an intercept of $-1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. This good accordance between measured and chemically reconstructed PM_{2.5} demonstrates the consistency of the hypotheses proposed previously to calculate hourly concentrations of ions. It shows also that ions and carbonaceous aerosols can be considered as the two major components of Paris fine aerosols during springtime. This finding is consistent with the study reported by [Gros et al. \(2007\)](#) which have reported that these chemical species (ions and carbonaceous aerosols) contribute to almost 95 % of the fine aerosol mass in Paris during springtime.

III.3. Insights on PM_{2.5} composition and source origin

Hourly concentrations of PM_{2.5} (TEOM-FDMS), ions (calculated as described in the previous section) and carbonaceous aerosols (BC+POM) are reported in [Figure 2](#) for the 18-day duration of the campaign. An average PM_{2.5} concentration of 24.3 µg/m³ was calculated for the campaign which is close to the yearly (2007) PM_{2.5} concentration of 21 µg/m³ calculated for the urban area of Paris. A very good agreement was also found between our TEOM-FDMS measurements performed at LHVP (13th district) with similar performed by AIRPARIF in the center of Paris (1st district, les Halles), with $PM_{2.5}(LHVP) = 0.97 \cdot PM_{2.5}(Les\ Halles) + 0.19$; $r^2 = 0.95$; $N = 323$. All these results suggest that our measurements can be assumed as representative for the whole urban area of Paris and were not performed in a period characterized by unusual high levels of PM_{2.5}.

As shown from [Figure 2](#) and from the high correlation coefficient that can be calculated between [PM_{2.5}] and [ions] ($r^2 = 0.93$), all the variability observed in PM_{2.5} in Paris can be related almost exclusively to a similar variability in the ion concentration. By contrast, the levels of carbonaceous aerosols are more stable and, for that reason, poorly correspond to the sharp peaks of few hours observed in ions (and PM_{2.5}).

The contribution of both ions and carbonaceous aerosols to PM_{2.5} is also highly variable showing a major contribution of ions (almost 75 % of PM_{2.5}) during “polluted” periods when PM_{2.5} is of the order 40 µg/m³ or more. On the other hand, when PM_{2.5} shows its lowest concentrations (~10 µg/m³), its chemical composition is completely different with a major contribution of carbonaceous material making more than 75 % of PM_{2.5}.

It is interesting to note that, during the “polluted” periods ($PM_{2.5} > 40 \mu\text{g/m}^3$), contribution of semi-volatile aerosol material measured by the TEOM-FDMS is the largest with values typically ranging from 5 to 15 µg/m³. By comparison, their contribution is typically less than 5 µg/m³ for the “clean” periods (when PM_{2.5} is around 10 µg/m³). This finding suggests that the use of TEOM-FDMS for measuring PM_{2.5} in Paris instead of classical TEOM (heated at 50 °C and thus evaporating most of semi-volatile material) will poorly affects periods with low PM_{2.5} concentrations. On the other hand, it will strongly amplify the “polluted” periods by increasing PM_{2.5} levels (with semi-volatile material).

Air masses backtrajectory analysis was investigated here in order to better document the periods with high PM_{2.5} (period I and III in [Figure 2](#)) as well as the period with low PM_{2.5} (period II in [Figure 2](#)). Two-day backtrajectories were calculated with the Hysplit Dispersion Model (Hybrid Single - Particle Lagrangian Integrated Trajectory; [Draxler and Hess, 1998](#)) and using a 500 m height end point located at the sampling site. Periods I and III were characterized by anticyclones (high pressure systems) with air masses originating almost exclusively from Continental Europe (Northern/Central/Eastern Europe). By contrast period II was characterized by frontal (low pressure) system bringing marine air masses originating from Atlantic Ocean. Atmospheric dilution induced by wind during these 3 periods did not show strong variations, suggesting a quite similar mixing/dilution of local/regional aerosol sources during our study.

Results of this backtrajectory analysis are consistent with the temporal variability of ion species (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻) reported in [Figure 2](#); the highest concentrations being observed for continental (polluted) European air masses. This concordance is somewhat expected and consistent, for instance, with EMEP emission inventories of gas precursors (NH₃, NO_x, SO₂).

By comparison, carbonaceous aerosols do not show such variability, their levels being poorly affected by continental or marine air masses. These results suggest that, during our study, local/regional aerosol sources are likely to be the major emitters of carbonaceous aerosols in Paris.

Conversely, ammonium nitrate and ammonium sulfate aerosols are likely to be mainly of continental origin (long-range transport). Consequently, during polluted episodes ($PM_{2.5} > 40 \mu\text{g/m}^3$) transported ions from Europe may represent as much as 75 % of background PM_{2.5} concentrations in Paris (probably as much as 50 % of PM_{2.5} for measurements performed in highly impacted traffic locations).

Noteworthy is that an interesting parallel can be done between these results obtained here in Paris on long-range transported particulate pollution made essentially by ions and very similar findings reported for Beijing (China) by [Jia et al. \(2008\)](#).

III.4. Insights on primary versus secondary Organic aerosols

Assuming that local (Paris) / regional (Ile de France) emission sources are strong contributors for carbonaceous particles does not necessarily imply that all these particles are of primary origin. [Figure 3](#) reports normalized daily variations of EC, OC, and OC/EC ratio obtained from the whole sampling period. These data are obtained from normalized hourly data of EC, OC and EC/OC ratio calculated as hourly concentrations divided by a 24 h-mean concentration centered on each hourly concentration. This [Figure 3](#) shows EC maxima during the rush hours (around 08:00 in the morning and 20:00 in the evening). Daily variations of OC do not follow this trend showing 2 maxima (one in the afternoon, and one at the evening rush hour period). The increase of OC (relatively of EC) in the afternoon is observed at the maximum of solar radiation which is consistent with a secondary production mechanism of organic aerosols connected with photochemistry. Similar secondary production of organics have been already reported and discussed in details for Paris region during summer by [Favez et al. \(2007\)](#). The second maximum observed during nighttime for the OC/BC ratio has been also observed during wintertime ([Sciare et al.](#), unpublished data) and may possibly account for a temperature driven condensation mechanism of semi-volatile species ([Fan et al., 2004](#)).

Two different methods were applied to estimate the fraction of secondary organic aerosols and are presented and compared in the following.

The first one is based on the use WSOC/OC ratio, assuming that WSOC is mostly of secondary origin in urban atmosphere ([Weber et al., 2007](#); [Kondo et al., 2007](#)). This ratio, obtained from filter sampling, shows values ranging from 0.49 to 0.76 (mean value of 0.61 ± 0.08 ; $N = 27$) suggesting that secondary organic carbon would represent almost 2/3 of OC, which is consistent with many recent studies which have reported significant amount of secondary organics in urban atmosphere ([Zhang et al., 2007](#)).

The EC-tracer method ([Turpin & Huntzicker, 1991](#)) can be proposed as an alternate method to estimate secondary organic aerosols.

This method is based on a minimum of the OC/BC ratio which can be related to primary emissions; any increase of the OC/BC from this minimum being related to a secondary production of organic aerosols. The major issue of this method relies on the choice of OC/BC of primary origin since background secondary organics (observed even during the rush hours) are likely to increase this ratio, thus minimizing the calculation of secondary organic carbon. Keeping in mind these limitations we have taken our lowest OC/BC ratios (0.7) as the one characteristic for primary emissions. These ratios are observed at the morning peak of BC (traffic) and for air masses originating from the ocean. They are in good agreement with those reported by [Lonati et al. \(2007\)](#) for measurements performed in tunnels. Note that this ratio is substantially lower to the OC/BC ratio of 0.96 and which is obtained from the linear regression analysis of OC versus BC and restricted to the rush hours ($r^2 = 0.84$; $N = 56$). Using a ratio value of 0.7, our secondary organic carbon (SOC) is on average 2.0 ($1.2 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ for the duration of the campaign which represents an average SOC/OC ratio of 0.62 ± 0.17 . This ratio is comparable to the WSOC/OC ratio which is obtained independently and brings further evidence of the major contribution of secondary organic aerosols in Paris region. The temporal variation of this SOC/OC ratio is also poorly sensitive to air masses origin (0.74 and 0.60 for the continental periods I, III; 0.59 for the marine period II) suggesting that the contribution of secondary organics (relatively to the whole organic fraction) remains high and rather stable during our study, and most probably because a significant fraction of secondary organics are produced within the region of Paris ([Figure 2](#)).

IV. CONCLUSION

Fast measurements of aerosol chemical composition and properties were performed in Paris during springtime and used to calculate hourly concentrations of ions (ammonium nitrate, ammonium sulfate) and carbonaceous aerosols (BC & POM) in fine aerosols (A.D. < 2.5 µm). Our results showed that these two components were the main contributors to PM_{2.5} in Paris, although in various proportions, with contributions ranging from 25 to 75 % of PM_{2.5}. Our dataset showed also that most of the variations observed in PM_{2.5} could be related to similar variations in ion concentrations; levels of carbonaceous aerosols showing a much more stable pattern. Backtrajectory analyses clearly suggested that ions over Paris were mainly originating from long-range transport from continental Europe, whereas carbonaceous aerosols were more influenced by local/regional emissions. Different methods were used to estimate the secondary fraction of organic carbon and showed that secondary organics were likely the major constituent of fine organics in Paris during springtime and their contribution to OC were poorly influenced by air masses origin.

All these results are consistent with the idea that most of the carbonaceous aerosols measured in Paris are produced within the city itself and/or its surrounding region. They also suggest that a significant fraction of secondary organics are already produced within this region. Noteworthy is that these regionally produced carbonaceous aerosols - although poorly contributing to PM_{2.5} maxima - may be the most dangerous for health. These findings on the source origin of the main chemical constituents of PM_{2.5} in Paris city clearly need to be assessed for longer time periods in order to better account for seasonal variations of many critical parameters that will account for PM_{2.5} concentrations (air masses origin, boundary mixing height, ventilation, gas precursors, photochemistry, local/regional sources like domestic heating ...).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR) through the AEROCOV project, ADEME, CNRS, and CEA. Authors want to acknowledge LHVP (A. Person, Y. Le Moullec) for having hosted this field experiment. Contribution of AIRPARIF through the access of PM_{2.5} data at Paris (Les Halles) is also acknowledged here.

REFERENCES

- Bae, M.S., Schauer, J.J., DeMinter, J.T., Turner, J.R., Smith, D., Cary, R.A., 2004. Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method, *Atmospheric Environment*, 38, 2885-2893.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Blanchard, O., Lattuati, M., Le Bihan, O., Marfaing, H., Rouil, L., 2005. Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin, *Atmospheric Environment*, 39, 6159-6174.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25, 221-241.
- Draxler, R.R., and Hess, G.D., 1998. An overview of the HYSPLIT 4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition, *Aust. Met. Mag.* 47, 295-308.
- Eatough, D.J., Grover, B.D., Woolwine, W.R., Eatough, N.L., Long R., Farber R., 2008. Source apportionment of 1 h semi-continuous data during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR) using positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 42, 2706-2719.
- Fan, X., Lee, P. K. H., Brook, J. R., and S. A. Mabury, 2004, Improved measurement of seasonal and diurnal differences in the carbonaceous components of urban particulate matter using a denuder-based air sampler, *Aerosol Science and Technology*, 38, 63- 69.
- Favez, O., H. Cachier, J. Sciare, Y. Le Moullec, 2007. Characterization and contribution to PM_{2.5} of semi-volatile aerosols in Paris (France), *Atmospheric Environment*, 41, 7969-7976.
- Gros, V., Sciare, J., and Yu, T., 2007. Air Quality Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing, *C. R. Geoscience*, doi:10.1016/j.crte.2007.08.007.
- Grover, B.D., Kleinman, M., Eatough, N.L., Eatough, D.J., Hopke, P.K., Long, R.W., Wilson, W.E., Meyer, M.B., Ambs, J.L., 2005. Measurement of total PM_{2.5} mass (nonvolatile plus semivolatile) with the Filter Dynamic Measurement System tapered element oscillating microbalance monitor, *Journal of Geophysical Research*, 110.
- Hodzic, A., Vautard, R., Chazette, P., Menut, L., Bessagnet, B., 2006. Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project, *Atmospheric chemistry and physics*, 6, 3257-3280.
- Jia, Y., Rahn, K. A., He, K., Wen, T., and Y. Wang, 2008. A novel technique for quantifying the regional component of urban aerosol solely from its sawtooth cycles, *Journal of Geophysical Research*, 113, D21309, doi:10.1029/2008JD010389.
- Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R.J., Jimenez, J.L., Zhang, Q., Worsnop, D.R., 2007. Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 112, doi: 10.1029/2006JD007056.
- Lonati, G., Ozgen, S., Giugliano, M., 2007. Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy), *Atmospheric environment*, 41, 4599-4610.
- Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A., 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *Journal of Geophysical Research* 99, 1347-1370.
- Malm, W.C., Day, D.E., Kreidenweis, S.M., 2000. Light scattering characteristics of aerosols as a function of relative humidity: part I-a comparison of measured scattering and aerosol concentrations using the theoretical models. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 686-700.

- Nel, A., 2005. Air pollution-related illness: Effects of particles, *Science*, 308, 804-806.
- Patashnik H., Rupprecht E.G., 1991. Continuous PM₁₀ measurements using a tapered element oscillating microbalance. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 41, 1079-1083.
- Peltier, R.E., Weber, R.J., Sullivan, A.P., 2007. Investigating a Liquid-Based Method for online organic carbon detection in atmospheric particles, *Aerosol Science and Technology*, 41, 1117-1127.
- Ramanathan, V., et al., 2007. Atmospheric brown clouds: Hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 112, D22S21, doi:10.1029/2006JD008124.
- Ruellan, S., Cachier, H., 2001. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmospheric Environment*, 35, 453-468.
- Sciare, J., Sarda-Estève, R., Favez, O., Cachier, H., Aymoz, G., Laj, P., 2008a. Nighttime residential wood burning evidenced from an indirect method for calculating real-time concentration of particulate organic matter (POM), *Atmospheric Environment*, 42, 2158-2172.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Markaki, Z., Liakakou, E., Cachier, H., Mihalopoulos, N., 2008b. Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: Evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5551-5563.
- Sciare J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Sarda-Estève, R., 2005, Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmospheric chemistry and Physics*, 5, 2253-2265.
- Turpin B.J., Huntzicker J.J., 1991. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 25, 207-215.
- Turpin, B.J., Lim, H.J., Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610, 2001.
- Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Russell, A., Yan, B., Zheng, M., de Gouw, J., Warneke, C., Brock, C., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Edgerton, E., 2007. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 112, doi: 10.1029/2007JD008408.
- Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, C., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes, *Atmospheric Environment*, 38, 953-961.
- Zhang, Q., et al., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophysical Research letters*, 34, doi 10.1029/2007GL029979.

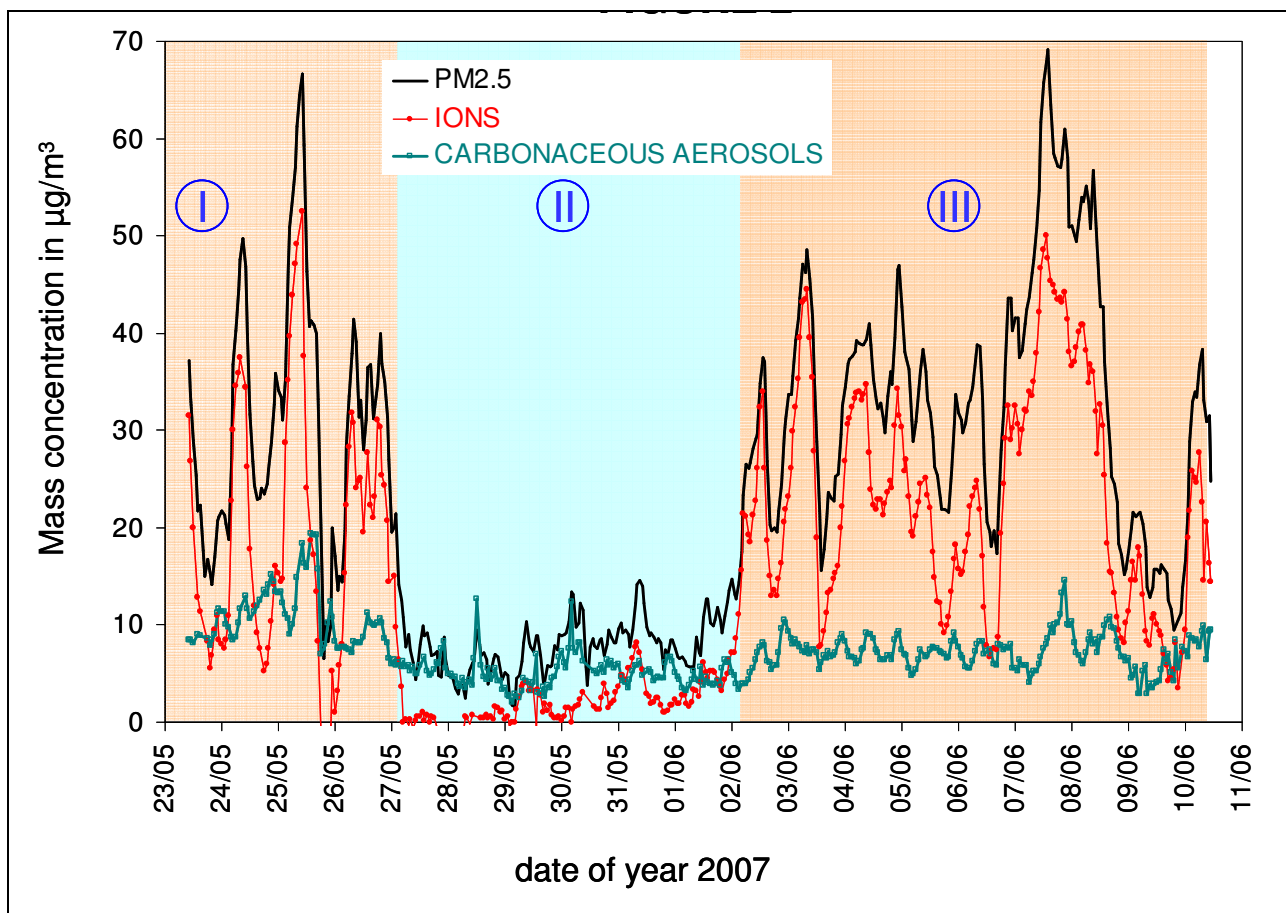


Figure 1 : Comparison between PM_{2.5} concentrations measured by the TEOM-FDMS and reconstructed from the chemistry by summing BC, POM, and ions (see section 3.2).

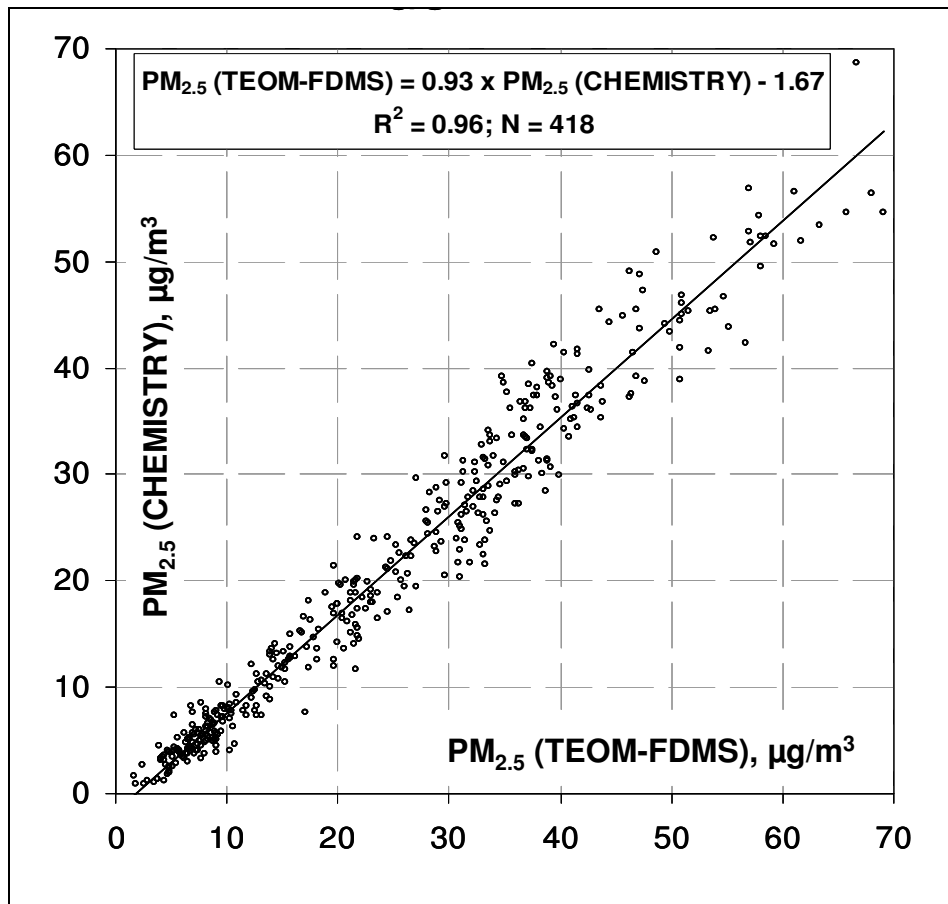
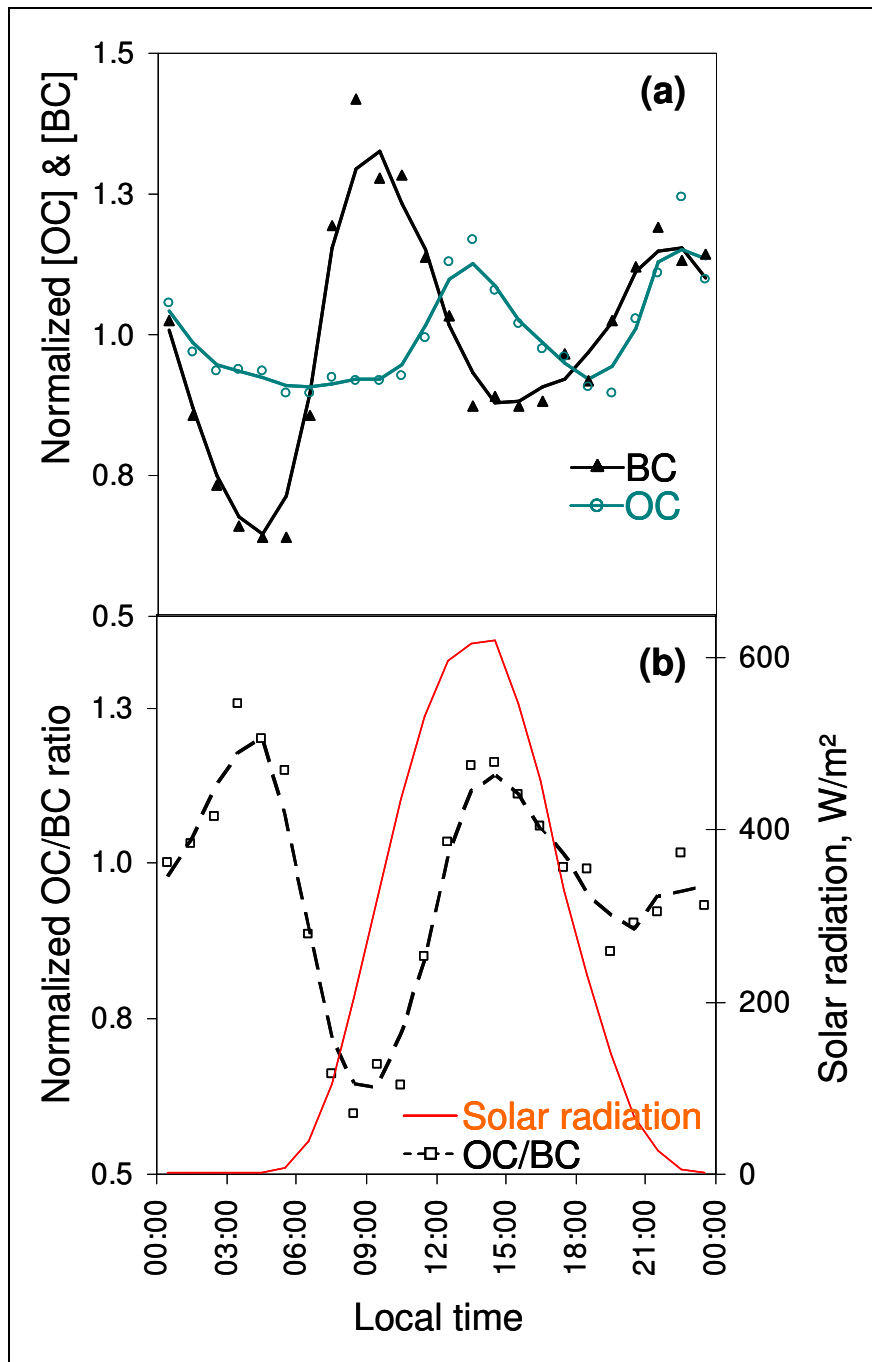


Figure 2 : Hourly concentrations of $PM_{2.5}$ measured by TEOM-FDMS, carbonaceous aerosols (BC+POM) and ions (ammonium nitrate and ammonium sulfate). Periods I and III stand for polluted continental (European) air masses; period II stands for clean marine air masses.



**Figure 3 : Normalized daily variations of BC and OC (a).
Normalized daily variations of the OC/BC ratio and solar radiation (b).**

III Comparaison avec le modèle CHIMERE

Dans le cadre de ce travail, nous avons collaboré avec M. Beekmann du LISA qui a réalisé avec CHIMERE des simulations correspondant à la période de notre campagne de mesures. Nous avons ainsi pu comparer les résultats obtenus par modélisation avec nos données expérimentales.

Le premier graphique (Figure 65) correspond à la comparaison mesure/modèle des moyennes horaires de $PM_{2.5}$. On note que le modèle restitue bien la différenciation entre les différentes périodes (I) (II) et (III) que nous avons mise en évidence lors de cette campagne. Hormis deux épisodes situés les 2-3 et 7-8 juin, les mesures et la modélisation sont tout à fait cohérentes sur la période étudiée. Le modèle reproduit en effet aussi bien les niveaux de concentrations observés que leurs fluctuations.

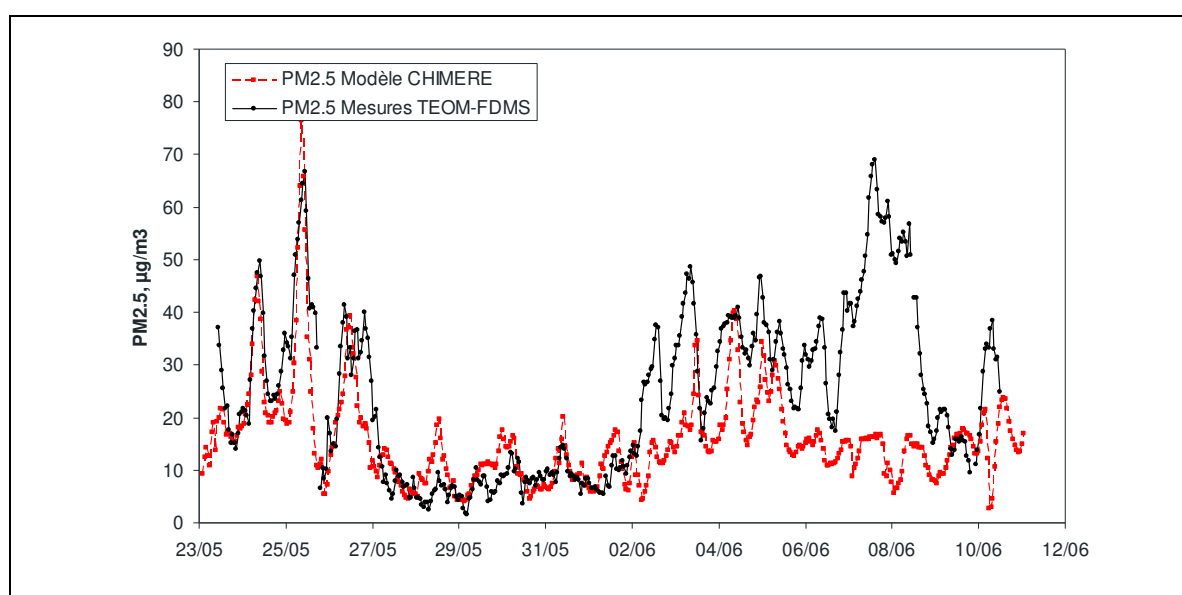


Figure 65 : Comparaison des mesures (TEOM/FDMS) et du modèle CHIMERE $PM_{2.5}$ à Paris (printemps 2007), données non publiées.

La Figure 66 présente la comparaison entre les concentrations d'ions déduites des données expérimentales et celles simulées. Comme attendu, nous avons une bonne cohérence des deux jeux de données pour les périodes où les ions sont majoritaires (I et III). Cependant, pour les épisodes du 2-3 et 7-8 juin, alors que la quasi-totalité de la masse $PM_{2.5}$ est fournie par la fraction ionique le modèle ne le montre pas. Cette différence ne semble pas directement liée à la provenance des masses d'air ni à leur altitude de transport. Des travaux réalisés récemment par AIRPARIF ([Zidani 2009](#)) montrent que la modélisation des précipitations dans CHIMERE pourrait être en partie responsable de cette non concordance. En effet, le modèle a pris en compte des événements de précipitations en amont de Paris entraînant une forte diminution des concentrations d'aérosol par lessivage alors que dans la réalité ils n'ont pas eu lieu ou n'ont été effectifs qu'après le passage sur Paris. La cohérence est également moindre en période non polluée (II) ce qui pourrait provenir en partie de la méthodologie de reconstruction des ions, moins précise dans ces conditions, mais aussi d'une surévaluation de la production d'ions secondaire par CHIMERE lors de ces périodes de production locale d'aérosol. Enfin, notons que les premiers points modélisés ne sont pas représentatifs en effet, CHIMERE a besoin de s'initialiser ce qui se fait lors des premiers calculs.

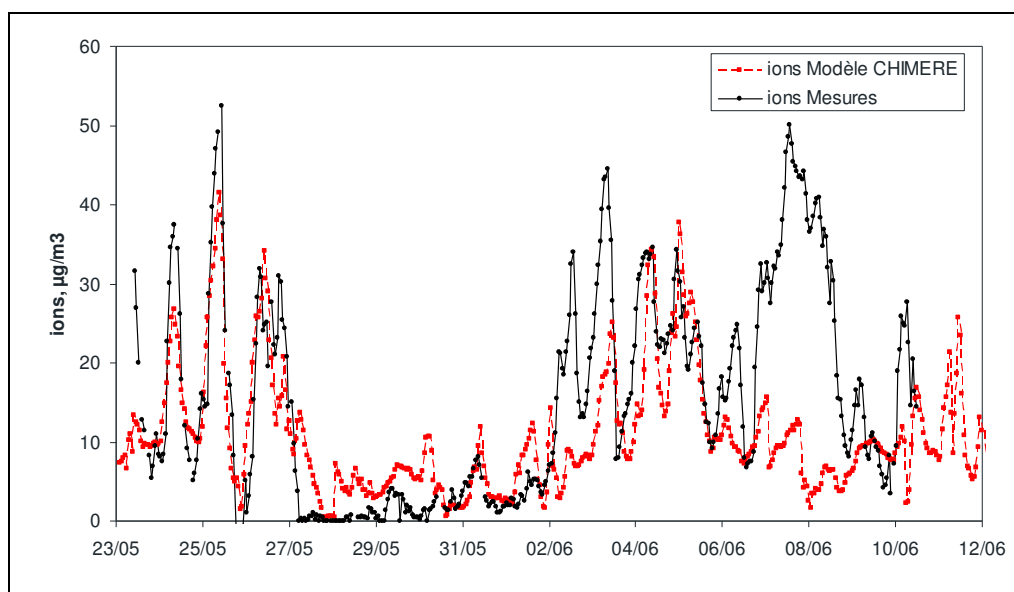


Figure 66 : Comparaison mesures/modèle pour la fraction ionique (sulfate et nitrate d'ammonium) de l'aérosol fin.

Comme nous avons quantifié les proportions relatives d'aérosol local et continental en utilisant les mesures, il était intéressant d'étudier la réponse de CHIMERE lorsque l'on « coupe » les sources européennes. La Figure 67 présente ce travail réalisé pour les ions. On constate tout d'abord que la contribution locale de la fraction ionique de l'aérosol est relativement uniforme tout au long de l'expérimentation (ions Modèle sans les émissions EU) ce qui justifie les hypothèses employées dans le calcul à partir des données. Conformément à ce qui est attendu, ce graphique montre bien que la contribution continentale est largement majoritaire devant la contribution locale pour les masses d'air originaires d'Europe (périodes I et III).

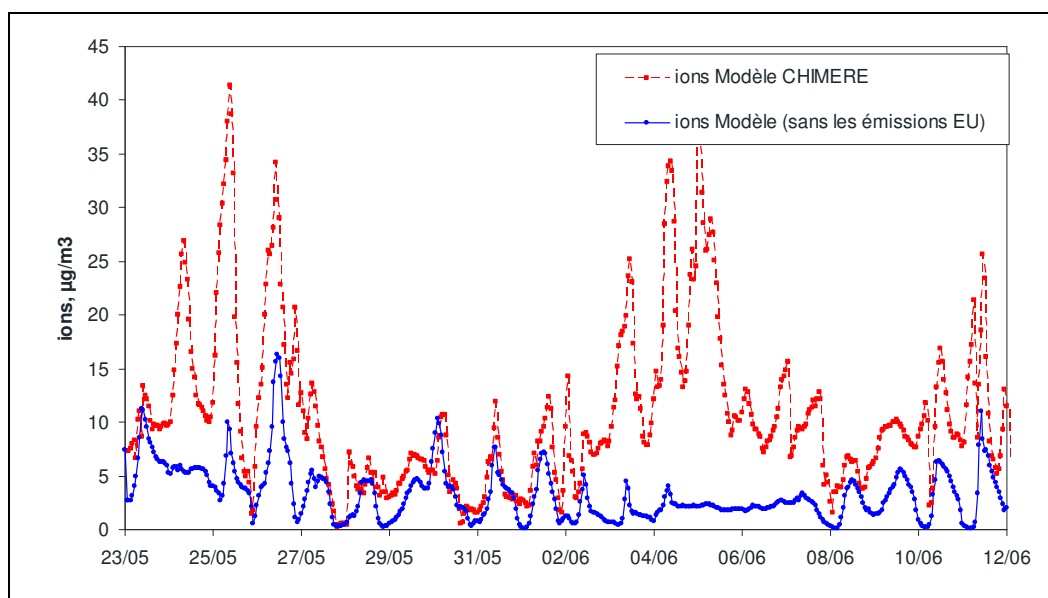


Figure 67 : Comparaison des concentrations ioniques simulées de CHIMERE avec et sans émissions européennes.

Des comparaisons plus poussées entre les mesures et les modèles sont en cours pour déconvoluer plus finement les différentes sources dans CHIMERE. Il est également prévu de comparer la modélisation et la mesure de l'aérosol carboné et de travailler notamment sur la différenciation primaire et secondaire qui est connue pour être difficilement saisie par le modèle.

IV Conclusion

L'étude de l'aérosol de Paris a montré l'apport que représentaient les données de chimie horaire pour la déconvolution des sources (primaires/secondaires, locales/continentales) et pour la contrainte des modèles de qualité de l'air. Ce travail a mis en lumière l'influence que peut avoir, à certaines périodes de l'année, le transport à longue distance et notamment sa fraction ionique, sur les mesures de $PM_{2.5}$ en région parisienne.

Bien que la courte période de mesures rapportée dans ce chapitre ne permette évidemment pas d'étendre ces résultats à une grande échelle temporelle, ces résultats suggèrent que les actions locales seules ne suffiront pas à assurer le respect des normes européennes de $PM_{2.5}$ sur l'agglomération parisienne. Le programme AIRPARIF-PARTICULES qui débutera en septembre 2009 doit répondre, à l'échelle d'une année de mesure, à ce double objectif de localisation (local/continental) et caractérisation des sources d'aérosols fins. Enfin, les deux campagnes du programme Européen « MEGAPOLI » de l'été 2009 et hiver 2010 mettant en jeu tous les instruments de chimie rapide, devraient également permettre de compléter cette étude réalisée au printemps. Il est important de nuancer les résultats présentés ici qui montrent une fraction ionique (notamment originaire d'Europe) majoritairement responsable des dépassements de seuils du $PM_{2.5}$ alors que l'aérosol émis localement est essentiellement dominé par la matière organique (et en particulier par sa fraction soluble). Ces deux fractions (carbone, ions) ont en effet des toxicités très contrastées, les ions étant peu (ou pas) toxiques en regard de la matière carbonée. La forte dominance de l'aérosol carboné au niveau local va donc représenter un risque sanitaire non négligeable pour la population francilienne alors que sa contribution au $PM_{2.5}$ reste marginale lors des épisodes de dépassements de seuils ($PM_{2.5} > 25 \mu g/m^3$) observés sur notre campagne au printemps 2007. L'étude détaillée de sa composition et de son lien avec la santé reste donc un objectif majeur et de nouveaux programmes tentent d'y répondre (par exemple le projet MEGATOX).

CHAPITRE IV : Étude en mégapoles - Pékin -

I Introduction

Pékin, capitale de la Chine, est une agglomération dont la population est aujourd'hui estimée à 17 millions d'habitants. Elle offre un contraste important avec Paris, tant par des niveaux de pollution qui y sont largement supérieurs, que par une météorologie beaucoup plus contrastée avec des saisons marquées comme en témoignent par exemple les températures moyennes sur ces deux villes (Figure 68).

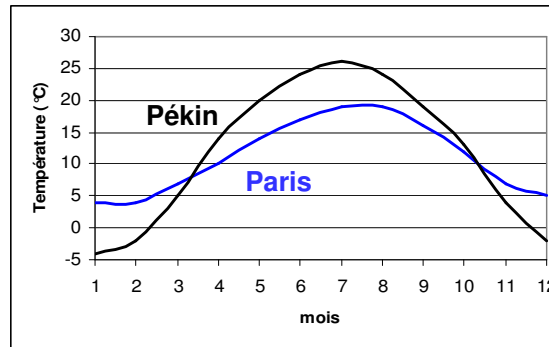


Figure 68 : Températures mensuelles à Paris et Pékin (Source Météo France).

Pékin est elle-même située dans le bassin de Hebei, abritant une population de 100 millions d'habitants et toute cette zone économique concentre de nombreuses activités agricoles et industrielles ainsi qu'un trafic intense. Toutes les sources sont peu ou mal contrôlées ce qui entraîne d'intenses problèmes de pollution. Pour accueillir les Jeux Olympiques d'août 2008, un important dispositif visant à réduire la pollution atmosphérique sur l'agglomération a été mis en place. Dans un premier temps, ces réglementations n'ont concerné que la ville de Pékin elle-même avec en particulier des actions visant une réduction importante du trafic (voitures et camions). Les premiers essais grandeur nature réalisés du 17 au 20 août 2007 (un an avant les Jeux) ont été salués comme un succès en raison de la baisse spectaculaire du trafic en ville, les consignes de circulation alternées ayant été scrupuleusement suivies. Pourtant, comme l'illustre la Figure 69, qui présente les variations de l'indice de pollution de l'air officiellement utilisé par la ville (API, prenant en compte particules, ozone, NO₂, SO₂ et CO), ces efforts n'ont en réalité limité la pollution locale que d'environ 20 %. Cette baisse restait cependant largement insuffisante pour permettre aux athlètes de participer à ces Jeux dans de bonnes conditions.

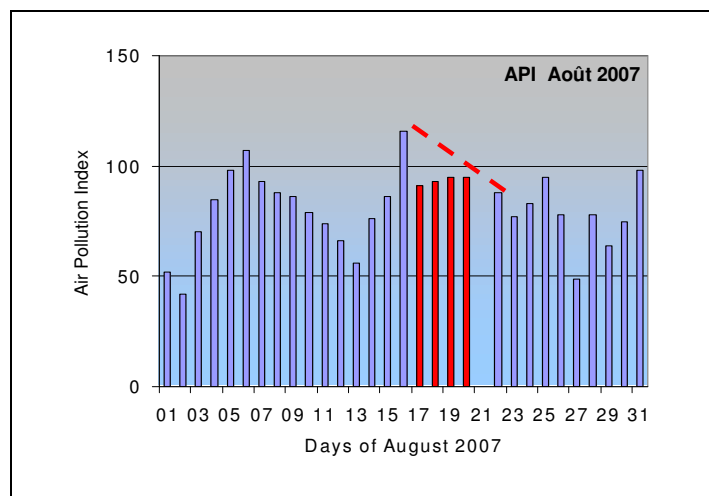


Figure 69 : Indice de Pollution de l'air, Pékin août 2007

(Source B. Guinot communication personnelle).

La relativement faible diminution de la pollution malgré la très forte diminution du trafic, source locale principale de pollution à Pékin, est expliquée par l'importance que prend pour cette ville la fraction de pollution « importée ». Tout au long de l'année, la région de Pékin est soumise à un cycle synoptique faisant basculer les masses d'air qui touchent la ville, du nord peu industrialisé au sud ou au sud-est (Figure 70) où sont situés les principaux sites industriels de la province de Hebei.

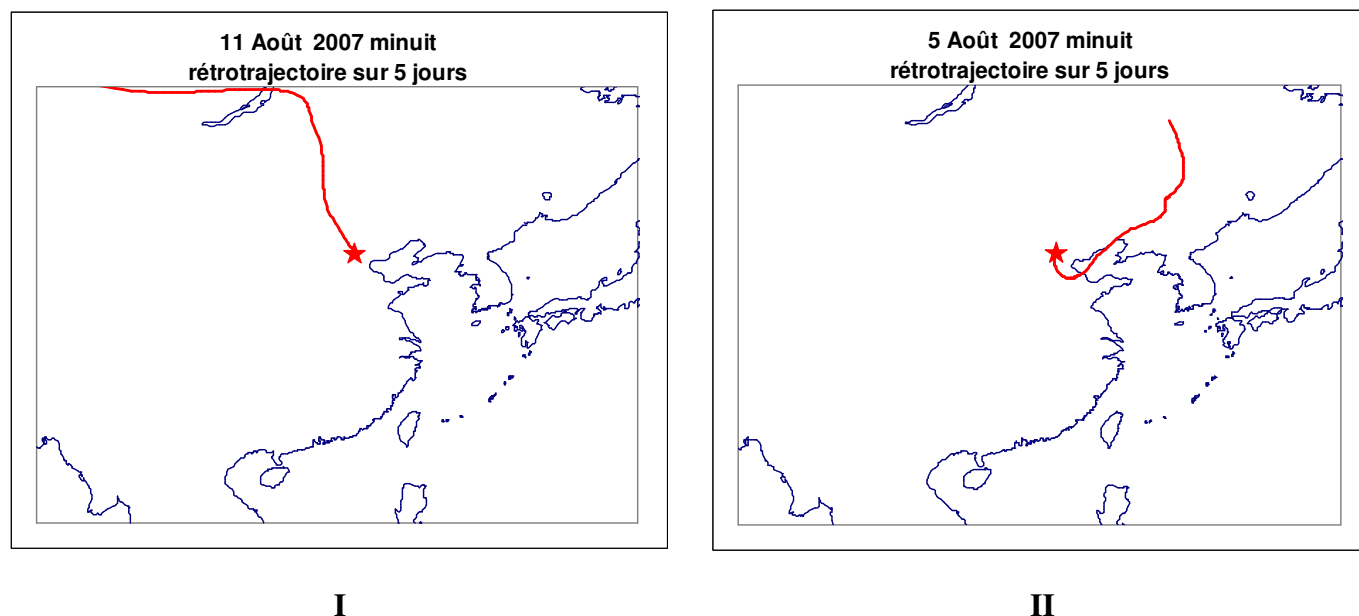


Figure 70 : Rétro trajectoires (HYSPLIT, 500m, 48h) typiques des masses d'air « Nord » et « Sud, Sud-est » ; en été la situation II prédomine.

Face à l'efficacité relativement faible du trafic alterné en ville, le gouvernement chinois a finalement mis en place un programme étendu à une région plus grande. Dans ce cadre, les industries les plus polluantes ont été contraintes à l'arrêt, y compris certaines usines de production électrique. Ces arrêts ont eu pour effet de priver partiellement d'électricité des zones situées à des centaines de kilomètres de la mégapole suite à des délestages importants organisés pour répondre prioritairement aux besoins énergétiques de Pékin. Ces mesures draconiennes alliées à des conditions particulièrement favorables de vent ont permis aux Jeux de se dérouler dans une atmosphère relativement peu polluée. Ceci montre encore une fois l'importance de l'importation de la contamination sur les niveaux de pollution enregistrés dans les mégapoles. L'organisation de ces Jeux Olympiques et la gestion de la qualité de l'air pendant cette période sont une illustration des difficultés rencontrées en matière de gestion des pollutions, pour trouver un compromis acceptable entre économie et besoins énergétiques des populations d'une part et gestion et limitation des risques sanitaire et climatique d'autre part.

La campagne d'étude présentée ici a été réalisée exactement un an avant les Jeux Olympiques, du 4 au 16 août 2007. La ville est organisée autour du centre historique, en anneaux concentriques routiers (ring), reliés entre eux par de grands axes. Le site d'étude choisi était situé à proximité du stade olympique entre les troisième et quatrième anneaux (Figure 71). Les prélèvements étaient effectués à environ 40 m du sol, depuis les toits d'un des bâtiments de treize étages de l'Institute of Atmospheric Physics (IAP) appartenant à la Chinese Academy of Sciences qui nous a accueilli pour cette expérimentation (Figure 72).

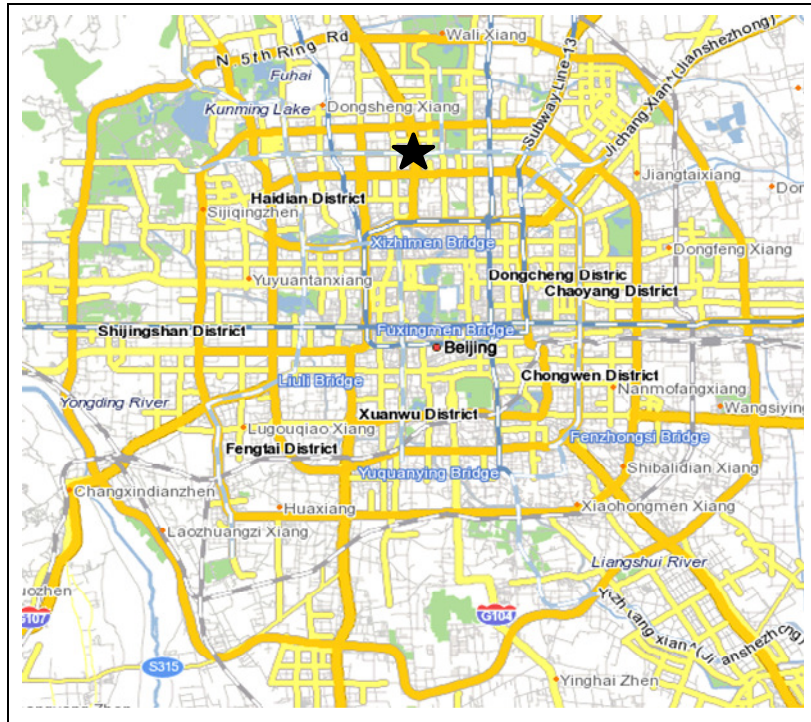


Figure 71 : Situation du site de prélèvement.



Figure 72 : Photo des lignes de prélèvement, toit de l'IAP.

Cette campagne a couplé mesures rapides aérosols et gaz, en utilisant une approche multi-instrumentée plus complète qu'à Paris en particulier pour la chimie rapide des aérosols. Les instruments déployés sont rapportés dans le Tableau 35. Les instruments de mesure rapide de la chimie des aérosols installés ont permis un traitement multicomposés (fraction ionique et organique) de l'aérosol de taille inférieure à $2.5 \mu\text{m}$. Cette approche est peu rapportée dans la littérature où seuls les travaux de Grover et al (2008) présentent une démarche similaire (multicomposés et instruments) dans le cadre d'une étude réalisée à Riverside (CA) consacrée essentiellement à la mesure des semi-volatils (composés organiques et ions). De manière générale, la chimie rapide n'est souvent instrumentée que pour une fraction de l'aérosol (composés organiques ou ions). Les approches multicomposés étant réservées à des mesures à plus long terme effectuées à l'aide de prélèvements sur filtres. Dans le cadre de cette étude, l'ensemble instrumental déployé a permis d'appréhender finement les situations contrastées caractéristiques de la pollution pékinoise en apportant à la fois des informations permettant de déconvoluer les sources et d'aborder les questions de réactivité de l'aérosol dans ce milieu complexe.

Instruments	Composés mesurés	Pas de temps
Mesure des composés gazeux		
GC-FID	C2-C6	30 min
GC-FID	C6-C110	30 min
Cartouches (analysées par GC-MS)	BTEX, Chlorés, Crésols	variable
Analyseur CO	CO	1 min
Analyseur O ₃	O ₃	1 min
Mesure de la chimie des aérosols		
EC-OC Sunset Field Analyzer	EC-OC	1 h
PILS-IC	Anions et Cations majeurs	5 min
TEOM-FDMS	PM _{2.5} & volatile	6 min
Aethalomètre	BC à 7λ (PM _{0.25} , PM _{2.5} , PM ₁₀)	5 min
Néphélomètre	Coefficient de diffusion à RH ambiant et <à30 %	5 min
Compteur optique Grimm	Granulométrie (0.3-20 µm)	1 min
Filtres quartz (avec denuder COV en amont)	EC-OC et WSOC	2 h
Filtres téflon (sans denuder COV en amont)	Ions majeurs	2 h, le jour
Mesures annexes		
Station météo (Campbell scientifique)	Température, humidité, radiation, vitesse et direction du vent	1 min

Tableau 35 : Ensemble des instruments du LSCE déployés sur la campagne de Pékin.

La démarche d'intercomparaison et d'exercice de fermeture de la masse mise en place lors de cette campagne a permis d'une part de s'assurer de la qualité des données et de la fiabilité des résultats obtenus et d'autre part de montrer les contributions relatives des différentes fractions de l'aérosol $PM_{2.5}$. Les mesures montrent ainsi un poids majoritaire des espèces ioniques dans le $PM_{2.5}$ lors des épisodes marqués de pollution. Comme explicité plus haut, ces épisodes correspondent à des masses originaires du Sud ou du Sud-Est portant la marque des régions voisines. Ces masses d'air ont en plus la particularité d'être très humides ce qui favorise la présence de semi-volatils en phase aérosol (en particulier NH_4NO_3 et NH_4Cl habituellement absents aux températures observées). Le comportement de l'aérosol carboné est lui bien différent, cette fraction est moins affectée par le basculement des masses d'air et son origine est de ce fait identifiée comme majoritairement « locale », certainement le trafic et les combustions domestiques. Ainsi, la composition relative est fort différente de celle observée en cas de pollution intense et le carbone devient majoritaire en période de « ciel clair » (Figure 73). Pour l'exemple présenté ici, les fractions POA et SOA ont été calculées par la méthode dite « EC-traceur ». Il est intéressant de noter encore que comme à Paris, l'aérosol organique secondaire observé est majoritairement soluble.

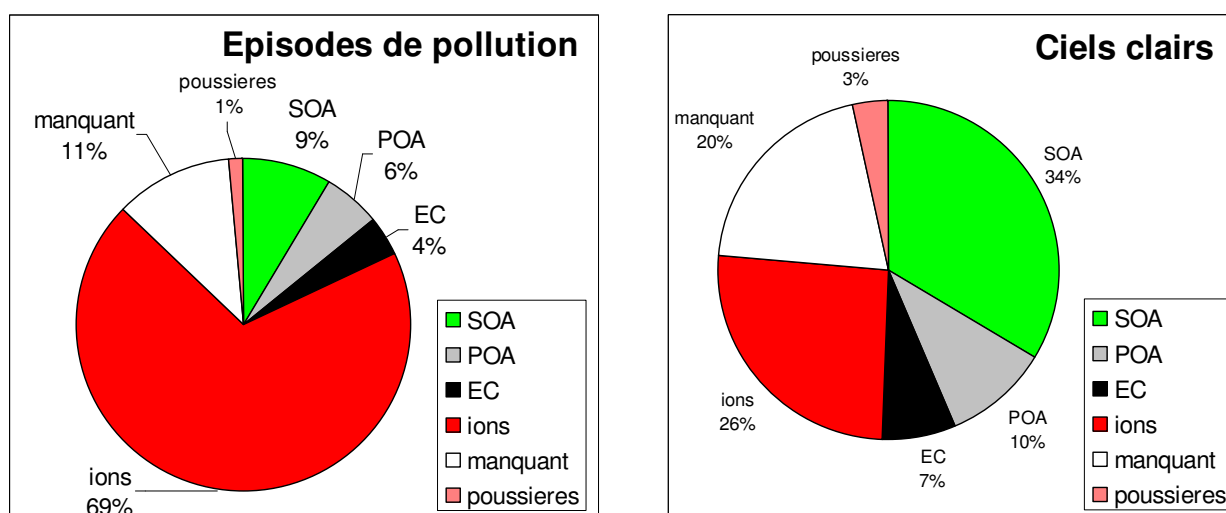


Figure 73 : Composition relative de l'aérosol en cas de pollution et de « ciel clair ».

L'influence des différents paramètres (humidité et concentration des différentes espèces) sur la visibilité a été étudiée au travers d'exercices de fermeture des propriétés optiques (voir chapitre I). Il en ressort, comme attendu, que les espèces ioniques sont les contributeurs majeurs de la perte de visibilité, phénomène encore aggravé par la très forte humidité. Il est possible de calculer l'influence de l'eau seule sur la visibilité. En moyenne, nous avons sur la période une moyenne de la contribution due exclusivement à l'eau de 28 % (en moyenne 161 Mm^{-1} liée à l'eau pour un σ_{sp} total moyen de 565 Mm^{-1}). Le basculement rapide de l'origine des masses d'air entraîne de forts contrastes de visibilité comme illustré Figure 74.



**Figure 74 : Évolution de la visibilité lors du basculement de l'origine de la masse d'air ;
Vue du stade olympique.**

L'ensemble d'instruments capturant des variabilités fines, il a été possible de mettre en évidence différentes sources d'aérosol dont une source de calcium probablement liée à la remise en suspension de poussières par le trafic routier. Ces mesures ont également montré la forte réactivité de l'aérosol organique en région source puisqu'une formation locale d'aérosol organique secondaire par photochimie a été observée. Les méthodologies de déconvolution de sources employées ici (EC « traceur » et WSOC) donnent toutes deux des résultats cohérents, indiquant qu'environ un tiers du OC est d'origine secondaire. Un résultat important est aussi que cet aérosol organique secondaire comporte également une fraction insoluble significative. Cette fraction WIOC n'est donc pas entièrement d'origine primaire et l'assimilation du WSOC au SOC ainsi que celle du WIOC au POC n'est donc pas toujours appropriée. Ce travail de différenciation WSOC/WIOC secondaire mériterait d'être appliqué pour une autre saison afin de voir l'influence de la température et de l'humidité sur la formation des espèces organiques secondaires.

II Article

Real-time determination of the chemical composition of fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing (China) during summertime: Insights on local and regional sources

Odile d'Argouges, J. Sciare*, R. Sarda-Esteve, M.-H. Pertuisot, and H. Cachier

LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, unité mixte CEA-CNRS-UVSQ,
Gif-sur-Yvette, France

J. BAI, and P. Wang

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

* corresponding author : L.S.C.E.

CEA Orme des Merisiers, Bat. 701

91191 Gif-sur-Yvette, France

Phone: +33 1 69 08 24 01

Fax: +33 1 69 08 77 16

Jean.sciare@lsce.ipsl.fr

Key words : PM_{2.5}, aerosol chemical composition, secondary organic aerosols, ions, sources

ABSTRACT

High-time resolution measurements of the major chemical constituents (carbonaceous material and ionic species) in the fine aerosol fraction (aerodynamic diameter below $2.5\ \mu\text{m}$) were performed in Beijing for a 2-week period during summer 2007. Artefact-free determination of the major anions (chloride, nitrate, sulphate) and cations (sodium, ammonium, potassium, calcium) was obtained every 5 min using a particle-into-liquid-sampler (PILS) coupled with two ion chromatographs (IC). Hourly concentrations of Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) were obtained using a VOC denuded Sunset Field instrument. All these measurements were carefully checked against chemical measurements performed using filter sampling and have shown satisfactory results for almost all the chemical constituents. Hourly reconstruction of fine particulate mass ($\text{PM}_{2.5}$) has been obtained from this time-resolved chemistry and successfully compare with artefact-free $\text{PM}_{2.5}$ performed in parallel by TEOM-FDMS, assessing consistency of the whole set of field instruments. High levels of $\text{PM}_{2.5}$ (ranging from 100 to $300\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) were observed for periods influenced by humid air masses originating from heavily polluted regions located in the southern sector of Beijing. During these periods, ionic species (ammonium sulphate and semi-volatile ammonium nitrate) were the major chemical constituents of fine aerosols contributing to almost 80 % of the total mass of $\text{PM}_{2.5}$. Periods with local recirculation and/or northerly winds showed lower levels of $\text{PM}_{2.5}$ (typically below $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$), the highest $\text{PM}_{2.5}$ being observed during night time under humid conditions (wet aerosols) and again with significant contribution of ionic species. By comparison with ionic species, levels carbonaceous aerosols remained quite stable during the campaign and less affected by air mass origin and meteorological conditions, suggesting constant and local emissions for this fraction. Two different methods were used to derive primary and secondary organic aerosols and have led to very similar results showing that almost two third of the organic aerosol mass was of primary origin, co-emitted with EC during night time. Evidence was brought of a photochemical production of secondary organics during the morning hours leading to an increase of about 10 % of the water soluble fraction of organic carbon.

I. INTRODUCTION

In the recent years, attention was drawn towards the importance of air pollution in urban areas, particularly in developing country where a rapid growth of population is expected in the near future. Mega cities have retained particular attention as intense spot emission. Among pollutants, particulate pollution has been pointed out as a major contributor for air pollution especially in Asian cities (Baldasano et al., 2003). These aerosols could have a significant impact on regional scale pollutions and climate (Butler et al., 2009; Gurjar & Lelieveld, 2005) and could also represent an important health issues for these densely populated urban areas (Nel, 2005). Both climatic and health effects of airborne particles are strongly dependent on aerosol chemical composition and size that is still poorly documented in developing countries.

Sampling strategy require to investigate the chemical composition of particulate pollution in urban areas, should allow documenting intense (but time-limited) local sources, rapid transformation of aerosols within these regions (photochemistry, thermodynamic equilibrium), fast changes in synoptic conditions (ventilation, dilution within the boundary layer height ...) and regional inputs. At last but not least, such strategy should be performed for aerosol size fractions which are regulated at national/international levels and monitored by air quality network (typically fine aerosols with aerodynamic diameter below 2.5 μm).

Although filter sampling still remains a relatively inexpensive and easy-to-use method to investigate the chemical composition of aerosols, results coming out from the analysis of these filters are usually recovered after long and laborious laboratory analyses. Furthermore, filter sampling is also known to be very sensitive to artefact due to reactions on to the filter media, evaporation and adsorption of semi volatile components (Turpin et al., 2000 ; Schaap et al., 2004). Finally, filter-based measurements are usually performed on relatively long time scales when, in urban areas, aerosol emissions and chemical processing can occur very rapidly.

Among the recent aerosol instrumentation commercially available to document real-time concentration of the chemical species in the urban submicron particles, Aerosol Mass Spectrometer (AMS) techniques have become more and more often used. In fact, AMS are powerful tool to better appportion different aerosol sources, in particular primary and secondary organic aerosols (Zhang et al., 2005). However, these instruments cannot provide quantitative information on the chemical composition of the whole fine aerosol mode ($\text{PM}_{2.5}$) and in particular on the refractory aerosol's fraction (sea salt, dust) which sometimes may account for a significant fraction of the $\text{PM}_{2.5}$.

This study reports results obtain from an ensemble of on-line aerosol instruments enable to document in quasi real-time the major chemical constituents of the fine aerosols ($\text{PM}_{2.5}$) in Beijing (China). Artefact-free ion composition of fine aerosols is determined here using a Particle-into-liquid-sampler (PILS) coupled with Ion chromatography (Orsini et al., 2003). Semi-continuous measurements of carbonaceous material (OC and EC) in $\text{PM}_{2.5}$ are performed by the mean of an OCEC Sunset Field Analyzer (Sunset Lab, OR, USA) using a thermo-optical system (Bae et al., 2004). The role of filter sampling artefacts on the chemical composition of Beijing aerosols was also addressed from the comparison between these on-line instruments and filter sampling performed in parallel.

Using this on-line instrumental package, a chemical mass balance of fine aerosols was successfully achieved in this study, at a one hour time scale. Results were compared with the artefact free $\text{PM}_{2.5}$ measurements provide by a TEOM-FDMS Reconstruction of light scattering coefficient was also performed with a similar time scale and allowed us to investigate the chemical constituents contributing to the loss of visibility over Beijing urban area.

Although many studies have recently focussed on the Beijing particulate pollution (Lin et al 2009, zhao et al 2009), it is to our knowledge the first time that such a multi component approach with on line instruments is presented.

II. EXPERIMENTAL

II.1. Location and meteorological overview

Measurements were performed within the Beijing ward (39°92'N; 116°46'E), on the terraced roof (13th floor, around 40m above ground level) of the Institute for Atmospheric Physics (IAP) near the northern part of the fourth ring. Results presented here were obtained from the 4 August 2007 to 16 August 2007. Meteorological parameters (Temperature, Relative Humidity, Pressure, solar radiation, wind) were monitored every five minutes using a Campbell scientific weather station. During the campaign, air temperature and relative humidity (RH) were on average 28 °C and 61 %. Two distinct meteorological conditions occurred during this study; the first one (04-08/08/2007) with low winds originating from the a broad South sector (South-West, South and South-East) and associated high RH (ranging from 50 to 90 %), the second one (08-16/08/2007) with northern winds and strong diurnal variations of temperature (ranging from 23 to 39 °C) and relative humidity (ranging from below 30 % at midday to 70-80 % in the early morning around 06:00).

Air masses backtrajectory analysis was performed in order to better characterize these two periods of contrasted meteorological conditions. Five-day backtrajectories were calculated every 6h with the Hysplit Dispersion Model (Hybrid Single - Particle Lagrangian Integrated Trajectory; [Draxler et Hess, 1998](#)) and using a 500 m height end point located at the sampling site. As shown in Figure 1, the first period is characterized by air masses originating from the Southern region of Beijing (Hebei province), industrialised area often reported as a major pollution source region ([Streets et al., 2006](#), [Jia et al., 2008](#)). The second period is characterized by air masses originating from the desert regions located in the northern-West region of China.

II.2. Instrumental setting

II.2.1. PILS-IC Instrument:

A Particle-Into-Liquid-Sampler (PILS, APPLIKON, NETHERLAND) coupled with two Ion Chromatography (IC) instruments was used here to monitor the concentrations of the major anions and cations in PM_{2.5}. In order to selectively collect particles with aerodynamic diameter below 2.5 µm, a sharp cut cyclone with a 50 % cut off at 2.5 µm was mounted upstream of the PILS-IC instrument. Annular denuders (3-channel, model URG-2000-30x242-3CSS, URG Corp., USA) were placed after the cyclone (before the PILS) in order to remove potential gas interference. Denuders were coated with Na₂CO₃ to remove acidic gases (mainly HCl, HNO₃ and SO₂) and acid citric for basic gases (mainly NH₃), and were changed every 12 h.

A very detailed description of the PILS collector can be found at [Orsini et al. \(2003\)](#). Briefly, the PILS instrument collects ambient particles by rapidly mixing them with saturated water vapour. Particles larger than 10 to 30nm are activated by the supersaturated vapour, grow to a size up to 3-5 µm and are removed from the air stream by the means of an inertial impactor. The impactor plate is rinsed with a permanent flow of purified mQ grade water, which flow is then filtered (0.4 µm pore size diameter Acrodisc filter) in order to remove insoluble particulate material from the aerosol solution, and split within two streams to the IC systems. Liquid and air flow rates of the PILS instrument were regularly checked during the campaign and showed very little variations (standard deviation of 5 %). These variations were accounted in the final calculation of atmospheric ion concentrations. A dilution factor of 18 % was evaluated here and used for this campaign. A constant dilution value (18 %) was evaluated for our PILS instrument and used for the campaign. The use of a constant dilution, with a value close to ours, has been reported several times ([Sullivan et al., 2006a](#); [2006b](#)). Anions measurements were performed using a Reagent Free Ion Chromatograph (Model ICS 2000, Dionex), equipped with a 2 mm Anion Self-Regenerating Suppressor (ASRS), a 2 mm AS-11 pre-column and column, a 100 ml injection loop, and in isocratic mode of 10mM of KOH as eluent. Using this operating conditions, the major anions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) were properly separated and quantified then every 5 min.

Cation measurements were performed using an Ion Chromatograph (Model ICS 1500, Dionex), equipped with a 2 mm Cation Self-Regenerating Suppressor (CSRS), a 2 mm CS-12 pre-column and column, a 100 ml injection loop, and in isocratic mode of 22 mM of MSA as eluent. This allows major cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+}) proper separation and quantification every five minutes. It should be mentioned here that some losses of ammonium may occur within the PILS instrument and have been reported and quantitatively determined previously (Ma, 2004 ; Sorooshian and al., 2006). To take into account these losses, our measurements were corrected, following the recommendations of these authors.

Field blanks for the PILS-IC instrument were performed every 12 h and consisted in a total filter mounted upstream of the system. Atmospheric concentrations of anions and cations were subsequently corrected from these blanks.

II.2.2. ECOC Sunset Field Instrument:

Semi-continuous EC/OC concentrations were obtained every hour using a Sunset EC-OC field instrument (Sunset Laboratory, Forrest Grove, OR, USA). During 48 minutes, aerosol was collected on quartz filter (palleflex) and the next twelve minutes were dedicated to the thermo-optical determination of EC and OC. This instrument was equipped with the sharp cut cyclone (BGI Inc., USA) specifically designed for a 8 LPM sample flow. As recommended by the manufacturer, a parallel carbon plate denuder was installed upstream of the instrument (after the cyclone) in order to minimize VOC adsorption onto the quartz filter. More information on the instrument can be found in Bae et al. (2004).

II.2.3. R&P TEOM-FDMS

$\text{PM}_{2.5}$ was measured with a TEOM micro-balance (model 1400a) equipped with a Sample Equilibration System (SES) and a Filter Dynamic Measurement System (FDMS, 8500 model series). These additional devices are devoted to the evaluation of semi-volatile material: the sample equilibration system (SES) allows reduction of the inlet heating from 50 °C to 30 °C, maintaining sample RH below 25 % by the mean of a multi-channel naffion permapure dryer.

The complete collection of SVM on the filter deposit in the TEOM is resolved by the 8500 FDMS system, which provides a full determination of volatile mass through a self-referencing gas conditioning scheme. A very sharp cut cyclone was used here upstream of the TEOM-FDMS in order to achieve $\text{PM}_{2.5}$ measurements.

II.2.4. Mono-wavelength ECOTECH nephelometers

Two mono-wavelength (520 & 525 nm) integrating nephelometers (ECOTECH, Model M9003) were operating in parallel during the experiment: one at ambient RH, the second at low RH (below 35 %). A TSI silicagel Diffusion Dryer (Model 3062) mounted upstream of the nephelometer was used to obtain the low RH measurement. Light scattering coefficient (σ_{sp}) measurements were performed with a $\text{PM}_{2.5}$ inlet and a 5 minutes resolution time. On a daily basis, a fully automatic zero check was configured in the instrument setup without showing any significant shift. Intercomparison exercises (at RH below 35 %) were performed between the two nephelometers at the beginning of the campaign without showing any deviation in σ_{sp} measurements.

II.2.5. Seven-wavelength Aethalometer

Aerosol absorption coefficients were obtained on a 5min base, at seven different wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950nm), using a Magee Scientific Aethalometer (model AE-31) equipped with a $\text{PM}_{2.5}$ cut-off inlet. This instrument was operating at a $5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate, in an automated mode, under which the filter tape advanced when the attenuation at 370 nm reached 75.

II.2.6. Aerosol sampling on filters

Aerosol sampling was performed in parallel on filters and analysed for their ion and carbonaceous content. A total of 39 filters (47 mm diameter, Nuclepore AOX, 0.4 µm pore size diameter) were sampled every 2 h during daytime using the TEOM-FDMS by-pass flow (13.67 LPM). Once sampled, these filters were stored (-18 °C) before laboratory analyses. Ion determination was performed from these filters at LSCE following the protocol reported by [Sciare et al. \(2009\)](#).

Carbon analyses were performed from a total of 79 pre-fired quartz (Whatman) 47 mm diameter filters, sampled with an R&P Partisol Plus sampler equipped with a sharp cut cyclone (PM_{2.5}). A VOC denuder, similar to the one used upstream of the ECOC Sunset Field Analyzer, was used and placed after the cyclone (before the Partisol Plus).

Filter samplings were performed for two sequences of 48 min, synchronised with the EC-OC Sunset Field Instrument sampling program. Once sampled these filters were also kept at -18 °C before laboratory analyses. Punches (1.5 cm²) from the sampled quartz filters were used to determine EC and OC using a Sunset Laboratory Instrument with a temperature program similar to the one implemented in the Sunset Field Instrument. The remaining part of the quartz filter was dedicated to WSOC analysis following the protocol reported by [Sciare et al. \(2009\)](#).

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

III.1. Comparison between PILS-IC and filter sampling, for ion concentrations determination

This comparison has been performed between ions determined from the 39 AOX filter collected on the TEOM by-pass line and the PILS-IC measurements. Results are reported in Table 1 and are contrasted. Comparison with sulphate - the dominant ion species in PM_{2.5} - is very satisfactory ($r^2 = 0.98$) with a close-to-one slope (0.91), lying within the PILS-IC and filter sampling uncertainties, and a close-to-zero intercept (-0.5 µg/m³). Such comparison leads usually to very satisfactory results considering that sulphate is mainly located below 1 µm (weak loss of particles inside the inlet tubings) and poorly affected by filter sampling artefacts. Similar results are found for ammonium and potassium which exhibit satisfactory comparison between PILS-IC and filter sampling with significant correlation coefficients, and small discrepancies lying within the uncertainties of the two techniques. By contrast, comparison with nitrate - the second most abundant ion species together with ammonium - leads to more contrasted results. Despite a significant correlation ($r^2 = 0.92$), comparison between the 2 techniques shows that filter sampling underestimates to about one third the nitrate concentrations obtained from the PILS-IC. A significant part of this nitrate is likely to originate from ammonium nitrate which inorganic salt is known as semi-volatile species and has been found in high concentrations in Beijing during summertime ([Sciare et al., 2007](#)). Volatilisation of ammonium nitrate from filters may have occurred and could explain a significant part of the filter underestimation of nitrate.

As shown from Table 1, comparison for sodium and calcium leads also to satisfactory correlation coefficient ($r^2 = 0.73$ and 0.85 , respectively), although the PILS-IC seems to underestimate these 2 species concentrations by about a third compared to filter sampling. Several explanations can be proposed for this differences. First, these two ion species are mainly located within the supermicron mode (primary aerosols) and some particles losses within the PILS-IC inlet system may have occurred and could partly explain the discrepancy with filter sampling. Differences in the solubilisation process between PILS-IC (passive) and filters (sonication) may also have contributed to the difference observed, in particular for calcium-containing and sodium-containing dust particles which are poorly soluble in water. Finally, blank correction for the PILS-IC instrument may also have contributed to the difference since levels of sodium and calcium detected by the IC were low compared to their blank values.

Finally, no clear correlation could be found for chloride. During the period of Intercomparison, levels of chloride were very low ($0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ on average for the PILS-IC) compared to the beginning of the campaign (05-07/08) where chloride concentrations were on average around $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As for nitrate, chloride in fine aerosols may also be partially semi-volatile (as ammonium chloride) and could also be affected by filter sampling artefacts.

III.2. Comparison between EC-OC Sunset Field Instrument and filter sampling for the determination of EC and OC concentrations

The seventy nine VOC denuded quartz filters sampled with the R&P Partisol Plus were used for this comparison which is reported in Table 2. Correlation between the filter sampling and semi-continuous measurements is very good for TC ($r^2 = 0.95$) with a slope close to one (1.04). On the other hand, a significant intercept of about $4 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ is observed here (e.g. constant bias of $+4 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ for the EC-OC Sunset Field Instrument). As shown in table 2, this intercept can be explained almost exclusively by OC. Similar bias has been reported in previous studies (Venkatachari and al., 2006; Offenberg and al., 2007) and could possibly originate from a lack of efficiency of the VOC denuder. However, it remains difficult to incriminate exclusively the VOC denuder efficiency since some authors did not observed any break through and got a very efficient removal of VOC from their denuders (Arhami and al., 2006). Alternatively, VOC desorption from the inlet tubing may also have contributed to this bias (D. Smith, personal communication).

The opposite slopes observed in Table 2 for OC and EC (0.88 and 1.27, respectively) may possibly originate from uncertainties in the split point between EC and OC, although temperature program used for their determination were similar for both instruments (program implemented in the field instrument).

In order to correct the semi-continuous TC and OC concentrations from the constant bias observed from the filter sampling comparison, the intercept values reported in Table 3 (4.0 and 4.4, respectively) were used.

III.3. Temporal variations of ion species

Figure 1 reports the temporal variation of ions atmospheric concentration determined by PILS-IC. As shown on this figure the major anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) display very similar variations with their highest levels observed for the first campaign part, when air masses originates from the “south sector”. This trend is also observed for cations (except for Ca^{2+}). The strong drop of few hours in the August 6th afternoon observed for all ions is due to local heavy rains.

Sulfate and nitrate: Sulfate aerosols are likely to be mainly located in the submicron mode and neutralised by ammonium. The correlation obtained here between sulphate and ammonium is satisfactory ($r^2=0.76$) and confirms this hypothesis. However, the slope between these two compounds (expressed in $\mu\text{mol}.\text{m}^{-3}$) clearly points out an exceedence of ammonium by almost a factor of 2. This slope drops to one (1.06) and the correlation coefficient is significantly improved ($r^2 = 0.87$) if we assume that nitrate is mainly in the form of semi-volatile ammonium nitrate (NH_4NO_3). The presence of this semi-volatile compound in the warm and humid atmosphere in Beijing has been reported previously (Sciare et al., 2007 and references therein) and is primarily linked to the dry/wet aerosol state of submicron particles. Figure 1a reports the periods when RH was above 65% (e.g. wet aerosol periods) and shows that most of nitrate aerosols were found during these periods which further confirm the presence of semi-volatile ammonium nitrate. The peaks of nitrate observed during the second period of the campaign (e.g. north wind sectors) are characterized by RH values higher than 65 % typically observed at night and early morning. These time-limited peaks of nitrate observed in the early morning suggest an important regional formation of ammonium nitrate. Interestingly is the concomitants peaks observed (at night) for sulphate and nitrate that would suggest here a significant regional gas-to-particle conversion of SO_2 .

Chloride: Chloride may originate from sea salt aerosols. On the other hand, the observed Na/Cl ratio shows an average value of 0.14 which is almost a factor of 4 greater than the one reported for sea salt. The significant correlation observed in Figure 1 between nitrate and chloride ($r^2 = 0.73$) suggest that chloride may also be in the form of ammonium chloride (NH_4Cl) which is highly semi-volatile. This is confirmed by the fact that most of chloride is observed during the periods which high RH. Ammonium chloride has been previously reported in large urban areas and results from the condensation of HCl which has different origins (mainly industries).

Ammonium: This compound neutralizes the main anions (sulphate, nitrate, chloride) and its variability is then linked to their presence in aerosols (in particular when RH is above 65 % which corresponds to the presence of semi-volatile nitrate and chloride in the particulate phase).

Calcium: As mentioned earlier, calcium is the only ionic species which levels are fairly constant during the first and the second periods. Over the region of Beijing, this compound is mainly found in dust aerosols which particles are located in the supermicron mode. To assess this pattern, we have reported in Figure 2 the temporal variations of calcium and PM between 2 to 3 μm (PM_{2-3}). This PM data is obtained from OPC measurements, by converting measured numbers to volume distribution and then to mass using a density of 2.0, which is characteristic for dust particles. A direct comparison between Ca and PM concentrations cannot be performed here as PM comprise not only dust particles, but a large mixture of different chemical species (incl. organic and water soluble ion species) as well as the tie from the submicron mode. PILS-IC calcium data probably also suffers from a partial recovery of poorly water soluble dust calcium. However, as shown on this figure 2, a good agreement is observed in the two datasets which confirms that calcium is mainly located in the supermicron fraction as temporal variations of calcium and PM_{2-3} are closely related during the experiment. It should mention here that these levels were not dependent on wind speed or origin and may be produced regionally. Elemental carbon is also presented in Figure 2 and shows a quite surprising good agreement with calcium and PM_{2-3} . In Beijing city, EC is associated with fossil fuel consumption and is mainly located in the fine mode, so it should not contribute to the levels of dust particles in the supermicronic mode.

On the other hand, traffic is known to be a major source of resuspended particles (mainly dust) and the good agreement between EC (used here as a tracer for traffic), PM_{2-3} , and calcium suggests here that the major source of calcium particles in $\text{PM}_{2.5}$ are originating from road dust material resuspended by the traffic. An estimate of this resuspended material contribution to $\text{PM}_{2.5}$ is hard to achieve regarding the complex mixture of this material. A raw estimation of dust aerosols can still be made using a calcium-to-dust conversion factor of 11 (Guinot et al., 2008 and references therein) and shows values ranging from 0.8 to 4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (average 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) which remains lower than PM_{2-3} concentrations (average of 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) by a factor of 3-4. Also these values can be considered as lower estimates for resuspended material, it can still be said that this fraction seems to poorly contribute to the total $\text{PM}_{2.5}$ (which is on average 95.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Sodium: Levels reported for this compound are very low (0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ on average) and represent a non significant contribution in the $\text{PM}_{2.5}$. This compound is expected to be found in the supermicron size range and related to primary aerosols (mainly sea salt and dust particles). Levels of sodium are somewhat in phase with calcium concentrations during the second period of the campaign and thus could also be originated from road traffic resuspended material.

III.4. Temporal variations of carbonaceous species

Figure 2 reports the temporal variation of atmospheric concentration carbonaceous aerosols (determined by filter sampling for WIOC and WSOC and by the sunset field instrument for OC and EC). By comparison with ion species, OC and EC do not exhibit higher levels during the first period of the campaign, although they present high diurnal variations. A similar conclusion is reached when investigating the temporal variations of WSOC and WIOC. Our EC/TC ratio is 0.25 ± 0.10 which are comparable to the EC/TC ratios of about 0.27 reported for the months of August 2003 and 2004 by Guinot et al. (2007). The WSOC/OC ratio is only 0.34 ± 0.12 on average during the experiment, which is surprisingly low if we assume that WSOC is mainly of secondary origin (Dotcherty and al., 2008; Weber and al., 2007).

In order to better document the large variations observed for these various carbonaceous species, diurnal variations of individual species have been reported in Figure 3. Elemental Carbon does exhibit a quite unusual diurnal variation with a maximum observed at night (around 01:00 - 02:00) and a second maximum around 08:00 - 09:00 corresponding to rush hours.

The minimum observed in the afternoon is a combined effect of a lower traffic and higher dilution within the boundary layer. Similar pattern has been reported for the months of August 2003 and August 2004 (Guinot, 2007). Industrial activities may be responsible for these higher levels of EC during the night as well as heavy duty trucks that are allowed to cross Beijing city at night. As shown in Figure 3, WIOC seems to follow a very similar diurnal pattern (maximum at night) which points to a dominating primary origin for this fraction. This finding is consistent with the poorly oxidised (e.g. poorly processed) primary organic aerosols which subsequently are less water soluble. Although similar trends are observed for EC and WIOC, the diurnal variation of the WIOC/EC is not constant and shows strong daytime/nighttime amplitude of almost a factor of 4 (Figure 3). The maximum occurs in the afternoon which corresponds to high photochemical conditions but also at the highest development of the boundary layer when ground-based local emissions are mixed with air coming from aloft. Although the origin of the WIOC/EC maximum is not completely understood, it points an extra source of WIOC that may be secondary (see for instance Favez et al., 2008).

As EC, also OC shows a maximum at night but a second maximum is observed during daytime (late morning). Similar pattern is observed for WSOC (night time and late morning maxima). The peak observed at night is in phase with the combustion sources traced by EC, whereas the second seems to be more related to photochemistry. Along with the course of the day, the WSOC/OC ratio is increasing almost continuously and reaches a value about 10% higher than the observed value at sunset. Again this pattern points out a photochemical processes leading to more oxidized (e.g. more water soluble) organic aerosols.

The role of primary and secondary organic aerosols can also be approached using the EC tracer method with the time resolved EC and OC dataset obtained with the Sunset Field Instrument. The temporal variation of the EC/OC ratio shows maximum values around 0.7 at night. This ratio can be used to depict primary emissions traced by EC. Hourly concentration of secondary organic carbon (SOC) can then be estimated using the following equation:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{POC} \quad (1)$$

Where OC is obtained every hour from the Sunset field Instrument, POC stands for Primary Organic Carbon which is derived every hour from the Sunset field Instrument EC measurements and the EC/OC ratio of 0.7 taken for primary emissions.

Results are reported in Figure 5 and compared with WSOC and WIOC. In general, the correspondence between POC (resp. SOC) and WIOC (resp. WSOC) is fairly good and temporal variations are quite similar. Correlation between WIOC and POC is quite satisfactory ($r^2 = 0.60$) with a slope close to one (1.03) but correlation between WSOC and SOC is less obvious ($r^2 = 0.44$). Despite the limitations inherent to each of the two methods used here to estimate secondary organic aerosols, it remains interesting to note that, on average, WIOC concentrations of $6.44 \pm 2.92 \mu\text{gC/m}^3$ is close to the $6.31 \pm 3.93 \mu\text{gC/m}^3$ calculated for POC.

Similarly, the averaged WSOC concentration of $3.40 \pm 1.96 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ is close to the $3.80 \pm 2.81 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ calculated for SOC. These results show a predominant role of primary organics which are estimated to represent about two third of organic carbon concentrations measured during this study.

III.4. Chemical Mass Balance of PM_{2.5}

The different instruments deployed during this study allowed investigating almost in close real-time atmospheric concentrations of the PM_{2.5} major constituents. Quantitative measurements of semi-volatile species were achieved almost entirely with these instruments (completely resolved for nitrate, chloride, and ammonium using the PILS-IC, partially resolved for OC using the VOC denuded Sunset Field Instrument), and could be compared in a quantitative way with artefact-free PM_{2.5} concentrations determined by the TEOM-FDMS. Reconstruction of hourly PM_{2.5} can be achieved here following the equation:

$$[\text{PM}_{2.5}] (\text{CMB}) = [\text{EC}] + [\text{POM}] + [\text{ions}] + [\text{dust}] \quad (2)$$

With

$$[\text{POM}] = f_{\text{OC-POM}} [\text{OC}] \quad (3)$$

$$[\text{ions}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{K}^+] \quad (4)$$

$$[\text{dust}] = f_{\text{Ca-dust}} [\text{Ca}^{2+}] \quad (5)$$

the OC-to-POM conversion factor ($f_{\text{OC-POM}}$) used for this study, has been evaluated from WSOC and WIOC results, using corresponding WSOC-to-WSOM and WIOC-to-WIOM conversion factors of 2.1 and 1.3 (Turpin & Lim, 2001; Zhang et al., 2005). With the averaged WSOC/OC ratio of 0.34 observed for this study, an OC-to-POM conversion factor of 1.57 is obtained. This value is very close to the 1.6 commonly used to urban aerosols (Turpin & Lim, 2001).

For the calcium-to-dust conversion, the use of a constant factor ($f_{\text{Ca-dust}}$) assumes a constant contribution of calcium into dust aerosols, which is critically dependent on the origin of dust particles. We used here the results reported by Guinot et al. (2007) who have reported a constant ($f_{\text{Ca-dust}}$) of 11 for Beijing dust particles.

A total number of 265 hourly valid data points was used here to derive a PM_{2.5} (CMB) which has been compared to PM_{2.5} obtained from TEOM-FDMS in Figure 6. Correlation between the dataset is very good ($r^2 = 0.97$). Sample-to-sample error between the two dataset is on average $14.0 \pm 13.5 \%$ which is close to the total uncertainties of about 10 % calculated of PM_{2.5} (CMB). The very good agreement between the 2 measurements clearly shows the consistency of our approach and the reliability of the on-line instruments used for this study, in particular for semi-volatile inorganic salts (ammonium nitrate, ammonium chloride) which contribution accounted for about one third ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{2.5} during the first period of the campaign. The missing mass (calculated as the difference between PM_{2.5} (TEOM-FDMS) and PM_{2.5} (CMB)) shows maximum values during the episodes with high concentrations of inorganic salts, although there is no clear correlation between this missing mass and any of the inorganic salts determined by the PILS-IC.

III.5. Local to regional origin of PM_{2.5}.

Figure 6 reports the temporal variation of PM_{2.5} (measured and reconstructed) as well as the percentage contribution of each individual species to the fine aerosol mass. This figure clearly shows that each maximum of PM_{2.5} (typically higher than 100 µg/m³) can be attributed systematically to a large fraction of inorganic salts, usually contributing to two third of PM_{2.5} during these pollution events. By contrast, the minimum values of PM_{2.5} (typically below 40 µg/m³) are mainly attributed to carbonaceous aerosols which contribute to more than two third of PM_{2.5} at that time. The first period of the campaign, characterized by air masses originating from the south region of Beijing (Hebei province) is also characterized by the highest PM_{2.5} levels (typically higher than 150 µg/m³) and the highest inorganic salts concentrations. At this stage it remains difficult to conclude whether this particulate pollution is transported or partially produced locally, from precursors (either emitted locally or transported from southern regions). The role of local emissions is supported by the fact that, under favourable meteorological conditions observed during the second period of the campaign (low ventilation, high relative humidity), high levels of inorganic salts have still been observed which cannot be explained by long-range transport (neither of aerosols nor of gas precursors).

III.6. Reconstruction of the light scattering coefficient

The high PM_{2.5} levels measured during this study are likely to have a large impact on the light absorption and light scattering properties of aerosols above the region of Beijing. Associated with high relative humidity (e.g. high water uptake rates onto aerosols), these high levels of fine aerosol mass will induce a drastic drop in the visibility within the city. In order to better apportion the role of each individual chemical species to this visibility, a reconstruction of the light scattering coefficient has been performed here on hourly basis for ambient RH and for RH below 35 % (e.g. poor influence of water uptake onto aerosols) following the IMPROVE methodology.

Briefly, a simple model assuming an external mixing of the particles with constant dry mass scattering efficiencies and constant aerosol types (Malm et al., 1994, 2000) is used here to reconstruct the light scattering coefficient (σ_{sp}) at 550 nm, following the equation:

$$\sigma_{sp} = \alpha_{ions} f(RH) [(NH_4)_2SO_4] + [NH_4NO_3] + [NH_4Cl] + \alpha_{POM} [POM] + \alpha_{dust} [dust] \quad (6)$$

Where α_X stands for the mass scattering efficiency of the chemical species [X]. It is assumed here that (NH₄)₂SO₄, (NH₄)NO₃ and (NH₄)Cl have a similar mass scattering efficiency (α_{ions}) assigned to be 4 m²/g which is an average of values commonly reported in literature (Sciare et al., 2005 and references therein). The mass scattering efficiency of POM (α_{POM}) and dust (α_{dust}) assigned to equal to 4 m²/g and 1 m²/g (Malm et al., 1994). As we worked with nearly dry aerosols (RH<35 %), f(RH) was assigned to 1. The equation (6) give the light scattering coefficient at a 550nm wave length, as our instruments work at 520 nm, it is necessary to calculate (σ_{sp}) at 520 nm using equation (7) before making the comparison between reconstructed and measured values.

$$\sigma_{520} = \sigma_{550} * \left(\frac{\lambda_{550}}{\lambda_{520}} \right)^4 \quad (7)$$

Comparison between measured and reconstructed light scattering coefficient (below RH<40 %) shows a very good agreement between the two datasets ($r^2 = 0.97$) with a slope close to 1 (1.06).

IV. CONCLUSIONS

Fast measurements of the major chemical component of aerosols in the size fraction $PM_{2.5}$ were investigated for a 2-week period during the summer 2007 in Beijing (China) using a PILS-IC instrument for the artefact-free determination of the major anions and cations and a Sunset Field instrument for the determination of EC and OC. Comparison with chemical composition obtained using filter sampling showed satisfactory results for all the chemical constituents, and in particular for the chemical species poorly affected by filter sampling artefacts (like sulphate aerosols).

Hourly $PM_{2.5}$ concentrations were reconstructed from these on-line analyzers and showed a very good agreement with artefact-free $PM_{2.5}$ measurements performed in parallel by TEOM-FDMS, pointing out the consistency of the whole set of on-line analyzers and the hypotheses used to reconstruct $PM_{2.5}$. Similar reconstruction of the light scattering coefficient in $PM_{2.5}$ was performed from hourly-resolved chemistry and has shown very satisfactory results too, demonstrating the major role of ionic species (and corresponding water uptake) on visibility, in particular during the periods with high $PM_{2.5}$.

The first period of the campaign was characterized by the highest $PM_{2.5}$ levels (ranging from 100 up to $300 \mu g/m^3$) and was composed mainly of ammonium nitrate and ammonium sulphate, making up to 80 % of the total $PM_{2.5}$. This period was characterized by low ventilation and air masses originating from heavily polluted regions located in the southern sector of Beijing. High relative humidity observed during this period (typically higher than 60 %) was responsible for the presence of semi-volatile ammonium nitrate in aqueous phase at concentrations up to $68 \mu g/m^3$.

The second period of the campaign was characterized by local recirculation and northerly winds. More contrasted meteorological conditions were observed with significant diurnal variations of temperature and relative humidity; the highest $PM_{2.5}$ levels being observed again for humid conditions ($RH > 60 \%$) with ionic species (ammonium nitrate and ammonium sulphate) contributing to more than 60 % of these $PM_{2.5}$ maxima. By contrast, the dry periods were observed during daytime and were characterised by low $PM_{2.5}$ (typically below $50 \mu g/m^3$) and a contribution up to 80 % of carbonaceous material.

By comparison with ionic species, carbonaceous aerosols were found in quite similar levels along with the experiment and thus poorly influenced by air masses origin and meteorological conditions (temperature, relative humidity). These quite stables values suggest constant local emissions for carbonaceous material (fossil fuel).

Deconvolution of primary versus secondary organic aerosols was performed using the EC-tracer method and using also WSOC and WIOC as a proxy for secondary and primary organic aerosols respectively. Comparison between the 2 methods has led to quite similar results pointing out the major role of primary organic aerosols (originating from fossil fuel) which have shown to represent about two third of the total mass of organic carbon. Concomitant diurnal variations were observed for EC and WIOC (maximum at night) and for OC and WSOC (maximum at night and during morning hours). The WSOC/OC ratio has shown to increase regularly of about 10 % in the course of the day in line with a photochemical oxidation leading to more oxygenated (more water soluble) OC. Although most of WIOC could be attributed to primary organics emitted with EC, a maximum was observed in the afternoon for the WIOC/EC, suggesting a secondary source for WIOC too.

REFERENCES:

- Arhami, M., Kuhn, T., Fine, P.M., Delfino, R.J., Siouta, C., 2006. Effects of sampling artefacts and operating parameters : the performance of a semi continuous particulate elemental carbon/organic carbon monitor. *Environment Science and Technology*, 40, 945-954.
- Bae, M.-S., Schauer, J.J., DeMinter, J.T., Turner, J.R., Smith, D., Cary, R.A., 2004. Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmospheric Environment*, 38, 2885-2893.
- Baldasano, J.M., Valera, E., Jiménez, P., 2003. Air quality data from large cities. *The Science of the Total Environment*, 307, 141-165.
- Butler, T.M., Lawrence, M.G., 2009. The influence of megacities on global atmospheric chemistry: a modelling study, *Environmental Chemistry* , 6, 219-225.
- Docherty, K.S., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Snyder, D.C., Schauer, J.J., Peltier, R.E., Weber, R.J., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Grover, B.D., Eatough, D.J., Jimenez, J.L., 2008. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in southern California during 2005 study of organic aerosol in riverside (SOAR-1). *Environmental Science and Technology*, 42, 7655-7662.
- Favez, O., Sciare, J., Cachier, H., Alfaro, S.C., Abdelwahab, M.M., 2008. Significant formation of water-insoluble secondary organic aerosols in semi-arid urban environment. *Geophysical Research Letter*, 35, 15, L15801.
- Guinot, B., Cachier, H., Oikonomou, K., 2007. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1657-1670.
- Gurjar, B.R., Lelieveld, J., New directions: Megacities and global change, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 391–393
- Jia, Y.T., Rahn, K.A., He, K.B., Wen, T.X., Wang, Y.S., 2008. A novel technique for quantifying the regional component of urban aerosol solely from sawtooth cycles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, D21309.
- Lin, P.; Hu, M.; Deng, Z.; Slanina, J.; Han, S.; Kondo, Y.; Takegawa, N.; Miyazaki, Y.; Zhao, Y.; Sugimoto, N., 2009. Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM_{2.5} in Beijing and the estimation of secondary organic carbon, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 114, D08111.
- Ma, Y., Weber, R.J., Maxwell-Meier, K., Orsini, D.A., Lee, Y.N., Huebert, B.J., Howell, S.G., Bertram, T., Talbot, R.W., Dibb, J. E., Scheuer, E., 2004. Intercomparison of airborne measurements of aerosol ionic chemical composition during TRACE-P and ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109, D15S06.
- Malm WC, Day DE, Kreidenweis SM., 2000. Light scattering characteristics of aerosols as a function of relative humidity: Part I - A comparison of measured scattering and aerosol concentrations using the theoretical models. *Journal of the air and waste management association*, 50, 686-700.
- Malm, W.C., Gebhart, K.A., Molenaar, J., Cahill, T., Eldred, R., Huffman, D. 1994. Examining the relationship between atmospheric aerosols and light extinction at Mount Rainier and North Cascades National Parks. *Atmospheric Environment*, 28, 2, 347-360.
- Nel, A., 2005. Air pollution-related illness: Effects of particles, *Science*, 308, 804-806.

- Offenberg, J.H., Lewandoski, M., Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., 2007. Investigation of a systematic offset in measurement of organic carbon with a semicontinuous analyser. *Journal of the air and waste management association*, 57 (5), 596-9.
- Orsini, D., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., Weber, R.J., 2003. Refinement to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 37, 1243-1259.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitzenberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., ten Brink, H., 2004. Artefact in sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 38, 6487-6496.
- Sciare, J., Cachier, H., Sarda-Estève, R., Yu, T., Wang, X., 2007. Semi-volatile aerosols in Beijing (RP China): Characterization and influence on various PM_{2.5} measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112, D18202.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Sarda-Estève, R., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2253-2265.
- Sorooshian, A., Brechtel, F.J., Ma, Y.L., Weber, R.J., Corless, A., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Modelling and characterisation of a particle-into-liquid sampler (PILS). *Aerosol Science and Technology*, 40, 396-409.
- Streets, D.G., Fu, J.S., Jang, C.J., Hao, J., He, K., Tang, X., Zhang, Y., Wang, Z., Li, Z., Zhang, Q., Wang, L., Wang, B., Yu, C., 2006. Air quality during the Beijing Olympic Games, *Atmospheric Environment*, 41, 480-492.
- Sullivan, A.P., 2006. Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fraction with a XAD-8 resin. *Journal of Geophysical Research*, 111, D05314.
- Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Brock, C.A., Gouw, J.A., Holloway, J.S., Warneke, C., Wollny, A.G., Weber, R.J., 2006. Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over north-eastern United States: Method development and investigation into water soluble organic carbon sources. *Journal of Geophysical Research*, 111, D23S46.
- Turpin, B.J., Lim, H.J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and technology*, 35, 602-610.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- Venkatachari, P., Zhou, L., Hopke, P.K., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., Weimer, S., Hogrefe, O., Felto, D., Rattigan, O., 2006. An intercomparison of measurement methods for carbonaceous aerosol in the ambient air in New York City. *Aerosol science and technology*, 40, 788-795.
- Zhang, Q., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., 2005. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3289-3311.
- Zhao, X.J., Zhang, X.L., Xu, X.F., Xu, J., Meng, W., Pu, W.W., 2009. Seasonal and diurnal variations of ambient PM_{2.5} concentration in urban and rural environments in Beijing. *Atmospheric Environment*, 43, 18, 2893-2900.

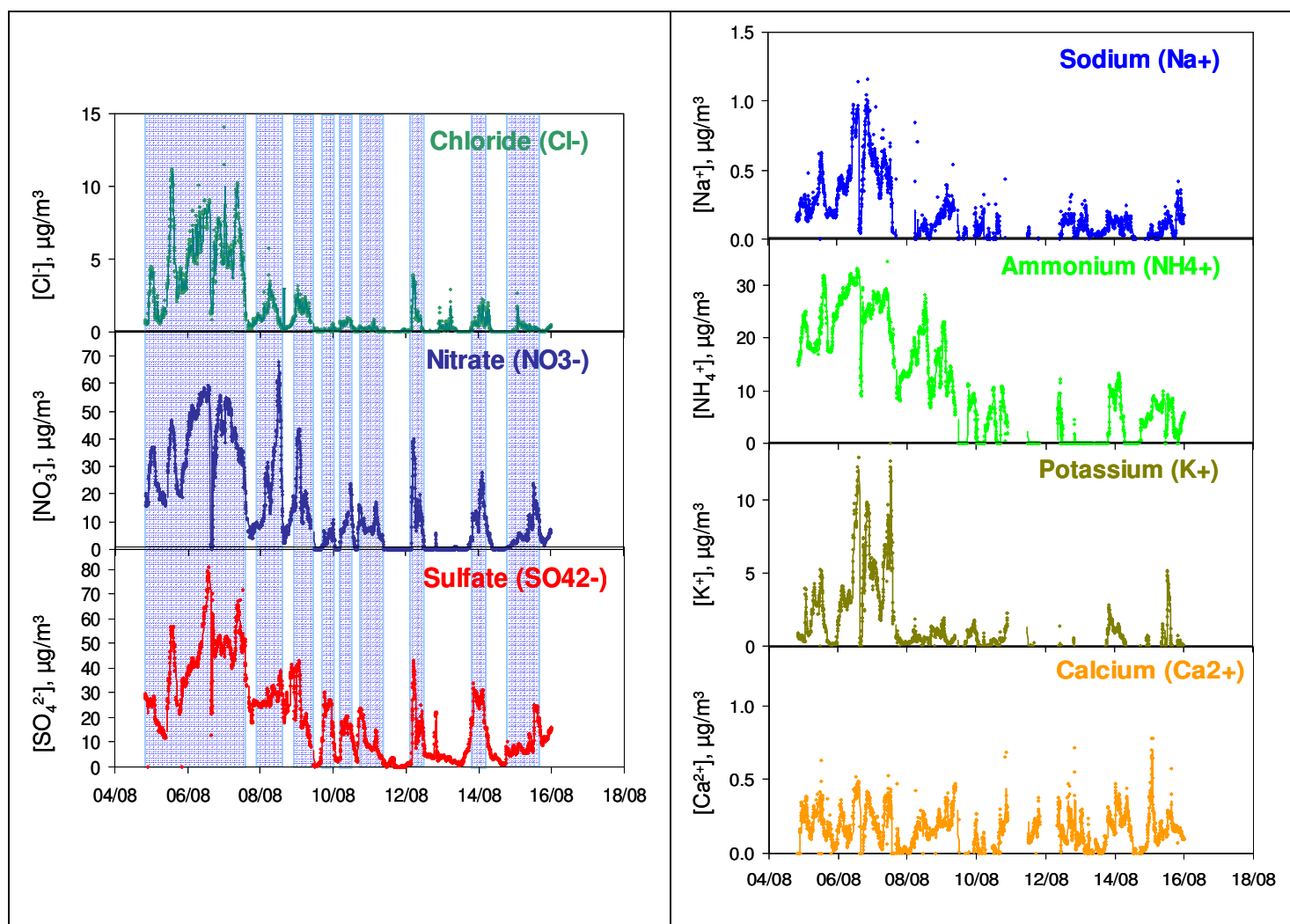


Figure 1 : two weeks real-time data obtain with a PILS-IC for major anions (Fig.1A) and Cations (Fig.1B) concentrations, IAP, Beijing, August 2007.

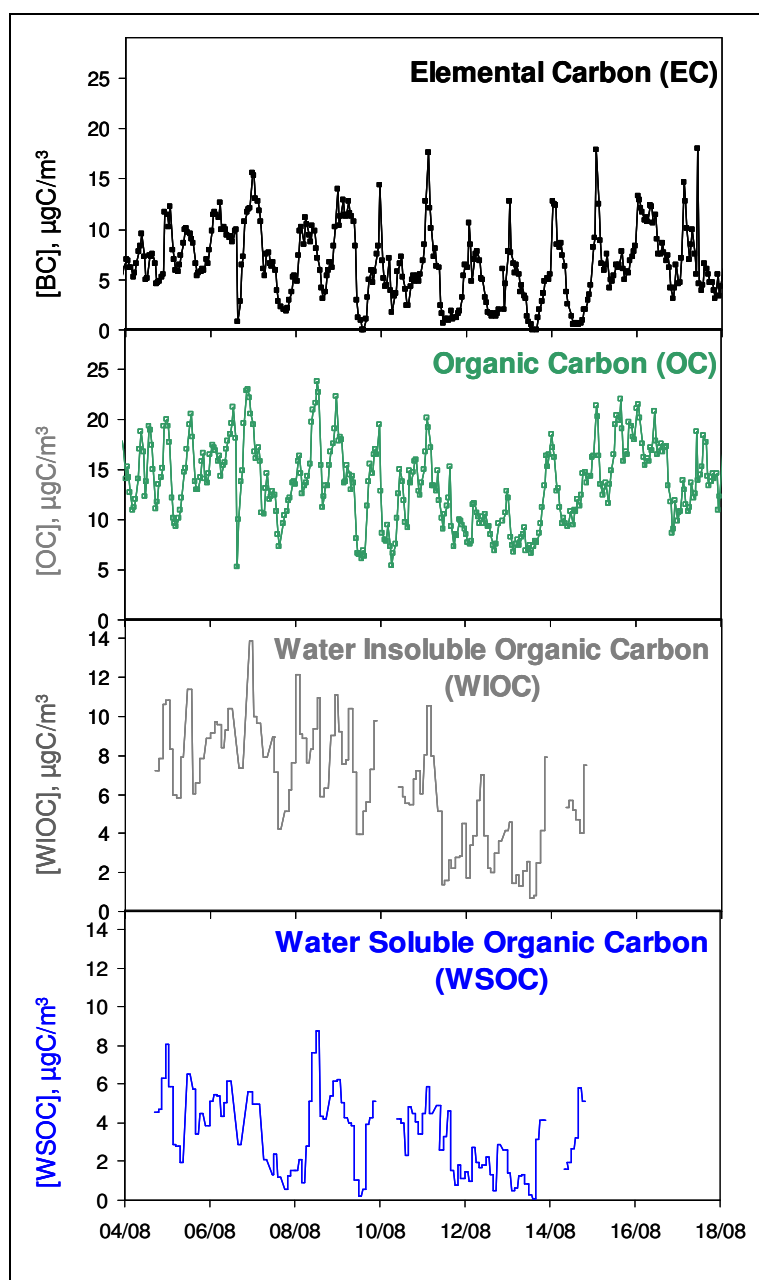


Figure 2 : two weeks quasi-real-time data for carbonaceous aerosol, IAP, Beijing, Aug. 2007.

One hour time resolution measurements for EC and OC obtain with EC-OC Sunset Field Analyzer (Fig.2A);

Two hours interval concentrations data from filter analysis for WSOC, WIOC calculated as OC-WSOC (Fig.2B).

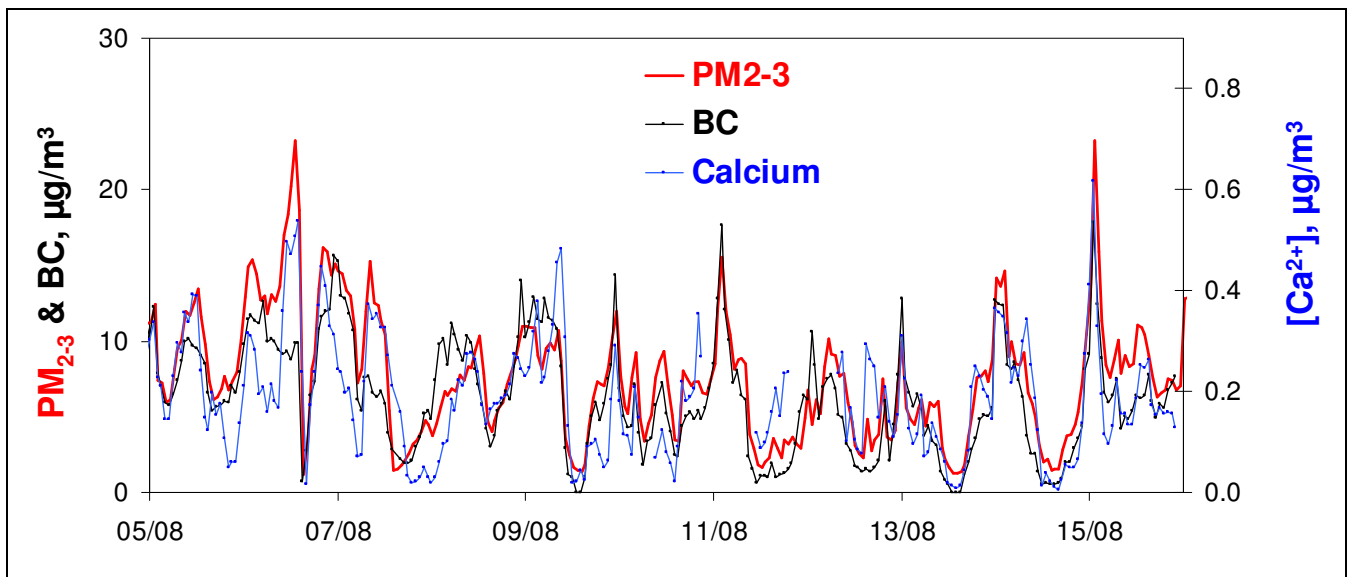


Figure 3: Covariation of real-time PM2-3, Ca (PM2.5) and BC (PM2.5) concentrations showing the resuspension origin of dust; (PM2-3 calculated from Grimm OPC data, Ca from PILS-IC, BC from Aethalometer).

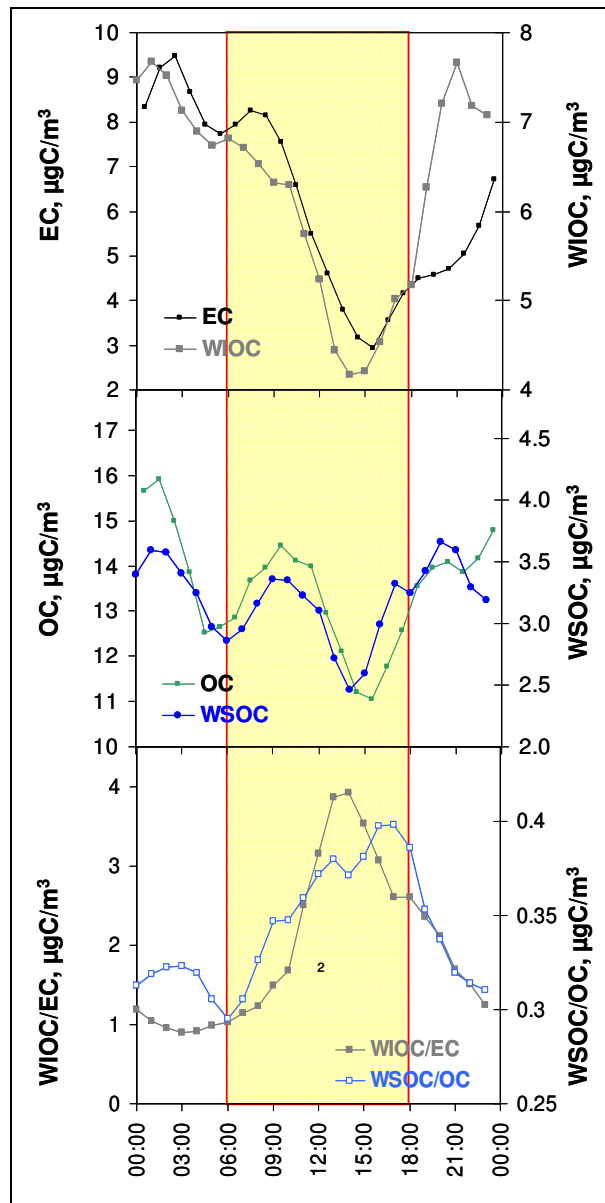


Figure 4: Mean diurnal variation of EC, OC, WSOC, WIOC, concentrations and WIOC/EC , WSOC/OC concentrations ratio.

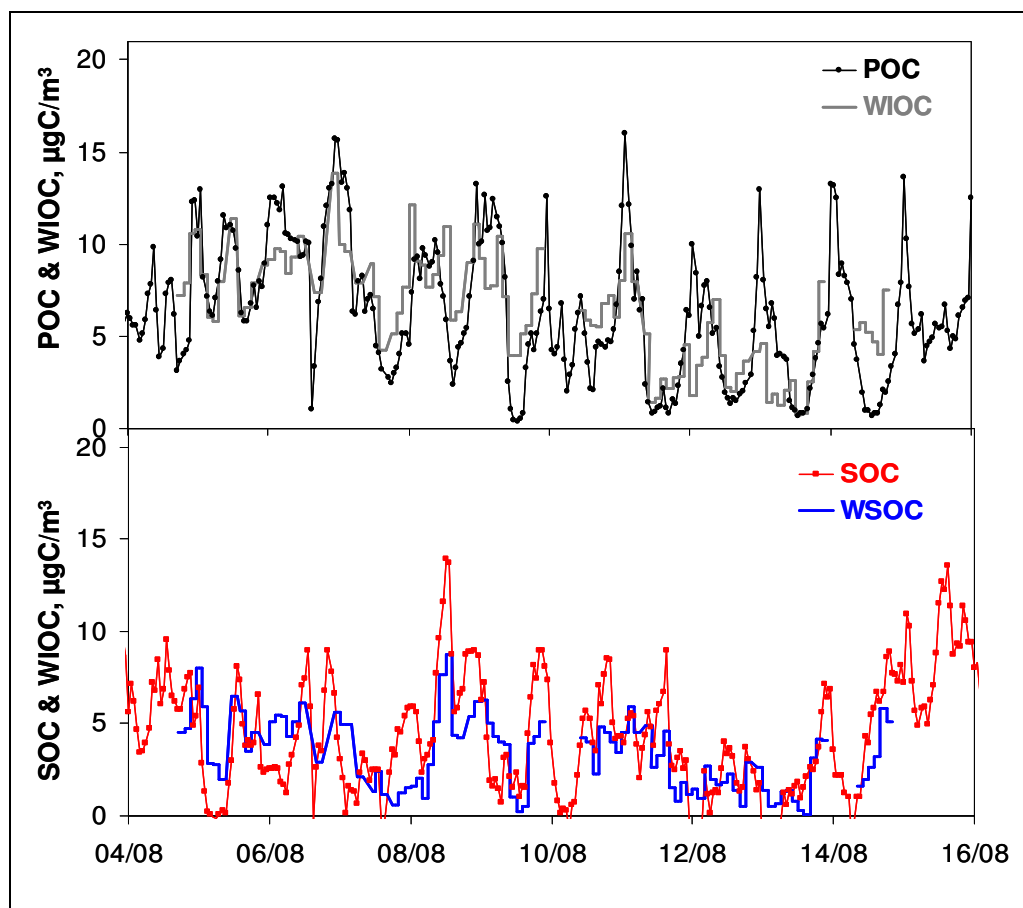


Figure 5: one to two hours quasi real time data for the various OC fractions.

5-A Covariation of primary organic aerosol (POC, calculated with EC tracer method) and WIOC (Calculated as OC-WSOC);

5-B Covariation of secondary organic aerosol (SOC, calculated with EC tracer method) and WSOC.

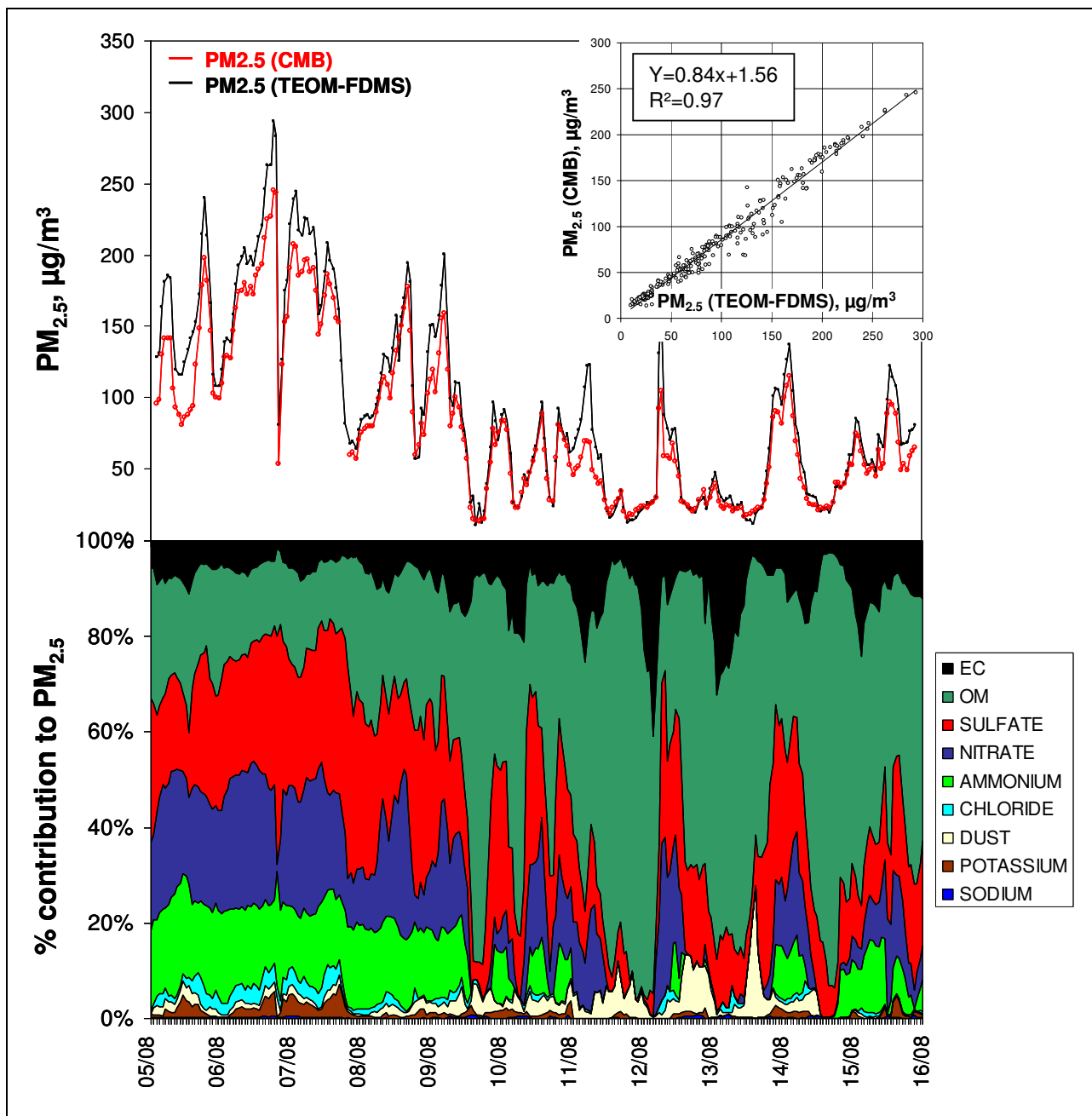


Figure 6 : Correlation between $PM_{2.5}$ artefact free data and reconstructed data (Chemical Mass Balanced), and relative contributions of the major chemical fractions.

Chemical species	Min (PILS-IC) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Max (PILS-IC) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Average (PILS-IC) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Slope	Intercept $\mu\text{g}/\text{m}^3$	R ²	X-Y $\mu\text{g}/\text{m}^3$	X-Y %
Cl ⁻	0.00	0.95	0.25	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	42.2
NO ₃ ⁻	0.00	53.0	8.94	1.33±0.07	2.5±1.2	0.92	2.2	41.1
SO ₄ ²⁻	0.56	38.3	12.1	0.91±0.02	-0.5±0.3	0.98	1.03	15.4
Na ⁺	0.03	0.31	0.12	0.68±0.07	-0.004±0.013	0.73	0.04	38.4
NH ₄ ⁺	0.04	23.64	9.05	1.11±0.08	1.3±0.8	0.87	1.86	16.2
K ⁺	0.03	1.13	0.40	0.90±0.05	-0.07±0.03	0.85	0.1	19.1
Ca ²⁺	0.09	0.46	0.22	0.63±0.07	-0.01±0.02	0.85	0.07	51.8

Table 1: Comparison between PILS-IC and filter base ion measurements.

Chemical species	Min (Filter) $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	Max (Filter) $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	Average (Filter) $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	Slope	Intercept $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	R ²	X-Y $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	X-Y %
TC	6.80	35.2	19.1	1.04±0.02	4.02±0.38	0.95	4.52	24.8
OC	0.92	26.0	9.80	0.88±0.02	4.40±0.30	0.91	3.22	32.0
EC	0.11	11.0	4.70	1.27±0.01	0.08±0.07	0.98	1.36	28.9

Table 2: Comparison between EC-OC Sunset Field Analyzer and filter base EC-OC measurements.

CONCLUSION

-Conclusion-

L'objectif de ce travail était la mise en place d'un ensemble instrumental rendant compte sur le terrain de la chimie de l'aérosol sur des pas de temps courts (de quelques minutes) et son application à l'étude de l'aérosol urbain au travers de deux campagnes en mégapoles contrastées : Paris et Pékin. Le travail présenté dans ce mémoire alliait donc une forte technicité à des campagnes intensives de terrain.

La mise en place de cet ensemble instrumental de chimie rapide a demandé un important travail tant pour son développement que pour son optimisation et sa qualification. À mon arrivée au LSCE, quelques appareils de terrains « classiques » utilisés en routine (TEOM-FDMS, granulomètre optique Grimm, Aethalomètres, néphélomètre) étaient déjà utilisés et la validation avait été commencée pour une version de base du collecteur PILS associée à une chromatographie ionique. Au cours de ma thèse, l'équipe s'est enrichie de nouveaux instruments : EC-OC Field analyzer, collecteur PILS/BMI. Si mon travail a porté sur la qualification de l'ensemble instrumental et la cohérence des divers jeux de données obtenus, un effort particulier a été mis sur la compréhension et la validation des instruments ainsi que sur le nouveau couplage PILS-TOC (pour la mesure en ligne du carbone organique soluble). Les sources d'erreurs et d'incertitudes liées à l'utilisation de chacun des instruments de ce parc ont été étudiées puis les mesures validées en particulier par comparaison avec d'autres méthodes, notamment la collection des particules sur filtres. Des exercices de reconstruction horaire de la masse et des propriétés optiques et la comparaison à des mesures directes (TEOM-FDMS, et Néphélomètre) sont venus compléter ce travail de validation de l'ensemble instrumental. À l'issue de ce travail, un parc d'instruments pour la mesure en ligne et en temps quasi réel de la chimie des aérosols est maintenant pleinement opérationnel et disponible au LSCE. L'ensemble des développements vient d'être primé par l'ADEME au salon POLLUTECH 2008 avec l'obtention du prix des techniques innovantes pour l'environnement. Cet ensemble d'instruments de chimie rapide permet d'obtenir, sur le terrain en milieu urbain, des mesures de chimie de l'aérosol de qualité (« sans artefact » pour certaines espèces chimiques) et finement résolues en temps (de quelques minutes à une heure). Cette résolution temporelle permet d'envisager le couplage de la chimie des particules avec d'autres paramètres mesurés sur des pas de temps similaires (granulométrie, propriétés optiques ou hygroscopiques...).

Les jeux de données qu'il génère permettent de mieux en cerner les fortes variations de la chimie et ainsi de répondre à des questions liées aux sources des aérosols : part des importations régionales et de la production locale, transformations des aérosols en particulier formation chimique des aérosols organiques secondaires. Ainsi, nous avons montré à Paris comme à Pékin la forte différence de composition chimique pour les $PM_{2.5}$ entre des aérosols « importés » et des aérosols produits plus localement ainsi que l'influence importante du transport sur les concentrations de $PM_{2.5}$. Pour ces deux mégapoles, l'aérosol « importé » (transport longue-distance) est généralement fortement chargé en espèces ioniques alors que l'aérosol « local » est plus riche en matière carbonée, mettant en lumière une nette différence de « développement » entre le cœur des villes dont l'aérosol de pollution locale est dominé par le trafic et les régions excentrées dont l'aérosol (régional) porte l'empreinte de bassins encore industrialisés. Cette différence est accentuée par le fait que les aérosols inorganiques (nitrates et sulfates) sont d'origine secondaire et se forment donc massivement dans les masses d'air importées. Sur les 2 campagnes (Paris et Pékin), les pics de pollution en particules fines ($PM_{2.5}$) sont donc caractérisés par une forte teneur en espèces ioniques dont la toxicité est certainement moindre que celle des espèces carbonées. L'apport de la chimie rapide dans l'étude des aérosols fins apparaît également comme une contrainte particulièrement appréciable à l'étude de leur impact sanitaire.

En ce qui concerne l'aérosol carboné, nous avons pu, dans les deux villes, montrer une formation locale importante d'aérosol organique secondaire dans l'après-midi liée à la photochimie et qui donc débute rapidement à partir des précurseurs organiques.

Les estimations, par la méthode « EC-traceur » et par la méthode « WSOC » (qui fait l'hypothèse que WSOC est entièrement d'origine secondaire, [Weber et al. 2007](#), [Dotcherty et al., 2008](#)), de la production d'aérosol organique secondaire donnent des concentrations de secondaire relativement proches aussi bien à Paris, (2 ± 1.2) et $(1.7 \pm 0.7) \mu\text{gC}/\text{m}^3$ respectivement, qu'à Pékin, (3.80 ± 2.81) et $(3.40 \pm 1.96) \mu\text{C}/\text{m}^3$ respectivement. Toutefois, les proportions WSOC/OC sont très différentes dans ces deux villes avec un aérosol organique aux 2/3 soluble à Paris contre 1/3 seulement à Pékin posant la question de l'existence de WIOC d'origine secondaire comme cela a déjà été observé au Caire ([Favez et al. 2008](#)). Bien que la mesure en ligne du WSOC n'ait pas été disponible lors des deux expériences, ces résultats montrent tout l'apport que représente une telle mesure dans la compréhension de la réactivité de l'aérosol organique.

Le travail présenté ici ne concerne que le milieu urbain, mais il est important de noter que cet ensemble instrumental a également montré ses capacités dans d'autres environnements fondamentalement différents comme les régions polaires ou marines. Il est donc polyvalent et capable de s'adapter aux contraintes souvent nombreuses que peut imposer une mesure sur le terrain. En constante évolution, diverses possibilités techniques existent pour en élargir encore le champ d'action. Parmi elles, citons le couplage avec un concentrateur VACES (Versatile Aerosol Concentration Enrichissement System) récemment développé ([Han et al., 2008](#), [Ning et al., 2008](#)) qui grâce à un enrichissement d'un facteur 20, pourrait permettre l'étude de l'aérosol ultra fin. Ce type de recherches présente un fort intérêt, la fraction ultra fine de l'aérosol étant vraisemblablement encore plus fortement impliquée dans des questions de santé que l'aérosol fin. D'autres modifications techniques peuvent être envisagées comme la possibilité d'utiliser une vanne de commutation pour explorer deux fractions granulométriques différentes ou l'optimisation du PILS-IC pour obtenir des mesures de traceurs de sources (molécules organiques)... Au-delà de ces évolutions centrées sur le développement des instruments déjà validés, il est possible d'ajouter d'autres instruments à ce parc. Par exemple, une mesure des précurseurs (SO_2 , HNO_3 , VOC) afin de mieux comprendre les relations unissant la phase gaz et la phase aérosol.

Le « package instrumental » complet développé et optimisé dans cette thèse comporte désormais des mesures en ligne IC et WSOC (avec des pas de temps de 5 minutes). À notre connaissance, le laboratoire LSCE est pour le moment le premier à coupler ces mesures aux mesures $\text{PM}_{2.5}$ horaires de EC et OC (EC-OC Sunset Field Analyzer). Notons que cet ensemble d'instruments a été récemment (Février 2009) couplé aux mesures optiques d'absorption BC à sept longueurs d'onde (Aethalomètre) lors d'une campagne réalisée à Gif sur Yvette. Ces mesures ont permis de montrer une autre application majeure pour la recherche des aérosols produits par les feux de végétaux. Il semble en effet possible de déconvoluer en temps quasi-réel les sources de l'aérosol carboné (feux de bois, trafic et secondaire) ainsi que les propriétés de solubilité des différentes fractions organiques.

Enfin, les jeux de données extrêmement complets fournis par le « package de chimie rapide » ont un grand intérêt pour la modélisation. En effet, les données générées par cet ensemble instrumental de mesure de la chimie rapide des aérosols sont temporellement compatibles avec les pas de temps (horaires) utilisés par les modèles et concernent toutes les fractions majeures de l'aérosol. La comparaison entre ces jeux de données et CHIMERE devrait, elle, permettre de mieux contraindre ce modèle, notamment la fraction organique et contribuer ainsi à l'amélioration des prévisions de qualité de l'air. L'utilisation de ces données dans des modèles type CMB (Chemical Mass Balance) ou PMF (Positive Matrix Factorization) devrait permettre, dans le futur de déconvoluer encore plus finement les différentes sources d'aérosol en milieu urbain et par là mieux contraindre émissions et transformations.

BIBLIOGRAPHIE

-Bibliographie-

Notes à propos de la bibliographie :

1- Les références sont écrites selon la norme utilisée pour les publications pour Atmosphérique environnement soit :

Nom de l'auteur, Initiales du prénom, année. Titre. Titre du journal, tome, page-page ou référence.

2- Les sites internet utilisés sont placés en fin de bibliographie.

[Alfaro et al., 2004] Alfaro, S.C., Lafon, S., Rajot, J.L., Formenti, P., Gaudichet, A., Maillé, M., 2004. Iron oxides and light absorption by pure desert dust : An experimental study. *Journal of Geophysical Research*, 109, D08208.

[d'Argouges et al., EGU 2007] d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Sciare, J., Cachier, H., Gaimoz, C., Gros, V., Bonsang, B., 2007. Diurnal variations of organic aerosols in a suburban area of Paris (France): First results of the AEROCOV program. Poster EGU2007

[Arhami et al., 2006] Arhami, M., Kuhn, T., Fine, P.M., Delfino, R.J., Siouta, C., 2006. Effects of sampling artefacts and operating parameters on the performance of a semicontinuous particulate elemental carbon/organic carbon monitor. *Environment Science and Technology*, 40, 945-954.

[Arnott et al., 2006] Arnott, W.P., Hamasha, K., Moosmuller, H., Sheridan, P.J., Ogren, J.A., 2005. Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength Aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 39, 17-29.

[Bae et al., 2004] Bae, M.-S., Schauer, J.J., DeMinter, J.T., Turner, J.R., Smith, D., Cary, R.A., 2004. Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmospheric Environment*, 38, 2885-2893.

[Bae et al., 2007] Bae, M.-S., Hong, C.-S., Kim, Y.J., Han, J.-S., Moon, K.-J., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyazaki, Y., 2007. Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005. *Atmospheric Environment*, 41, 2791-2803.

[Bessagnet et al., 2005] Bessagnet, B., Hodzic, A., Blanchard, O., Lattuat, M., Le Bihan, O., Marfaing, H., Rouil, L., 2005. Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin. *Atmospheric Environment*, 39, 6159-6174.

[Bindi, 2006] Bindi, C., 2006, Dictionnaire pratique de la métrologie Mesure, essais et calculs d'incertitudes, AFNOR.

[Birch et Cary, 1996] Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25, 221-241.

[Bruzzone et al., 1998] Bruzzone, H., Moreno, C., 1998. When errors in both coordinates make a difference in the fitting of straight lines by least squares, *Measurement Science Technology*, 9, 2007-2011.

-Bibliographie-

- [**Cachier et al., 1989**] Cachier, H., Brémond, M.P., Buat-Ménard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus*, 41B, 379-390
- [**Chow et al., 2001**] Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34
- [**Cornbleet et al., 1979**] Cornbleet, P.J., Gochman, N., 1979. Incorrect least-squares regression coefficients in method-comparison analysis, *Clinical Chemistry*, 3, 432-438.
- [**CTI réseau, 1996**] CTI réseau, 1996, La métrologie en PME-PMI pratique de la mesure dans l'industrie, AFNOR.
- [**Directive Européenne 2008/50/EC**] DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe
- [**Dotcherty et al., 2008**] Docherty, K.S., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Snyder, D.C., Schauer, J.J., Peltier, R.E., Weber, R.J., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Grover, B.D., Eatough, D.J., Jimenez, J.L., 2008. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in southern California during 2005 study of organic aerosol in riverside (SOAR-1). *Environmental Science and Technology*, 42, 7655-7662.
- [**Drewnick et al., 2003**] Drewnick, F., Schwab, J.J., Högrefe, O., Peters, S., Husain, L., Diamond, D., Weber, R., Demerjian, K.L., 2003. Intercomparison and evaluation of four semi-continuous PM_{2.5} sulfates instruments. *Atmospheric Environment*, 37, 3335-3350.
- [**Eatough et al., 1993**] Eatough, D.J., Wadsworth, A., Eatough, D.A., Crawford, J.W., Handsen, L.D., Lewis, E.A., 1993. A multiple system, multi channel diffusion denuder sampler for the determination of fine particulate organic materials in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 27A, 1213-1219.
- [**Favez et al., 2007**] Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Le Moullec, Y., 2007. Characterization and contribution to PM_{2.5} of semi-volatile aerosols in Paris (France). *Atmospheric Environment*, 41, 7969-7976.
- [**Favez , 2008**] Favez, O., 2008. Caractérisation physico-chimique de la pollution particulaire dans des mégapoles contrastées, thèse de doctorat université Paris Diderot.
- [**Favez et al., 2009a**] Favez, O., Alfaro, S.C., Sciare, J., Cachier, H., Abdelwahab, M.M., 2009. Ambient measurements of light-absorption by agricultural waste burning organic aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 40, 613-620.
- [**Favez et al., 2009b**] Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Martinon, L., 2009. Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment*, 43, 3640-3644.
- [**Fialho et al., 2005**] Fialho, P., Hansen, A.D.A., Honrath, R.E., 2005. Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength aethalometer data. *Aerosol Science*, 36, 267-282.
- [**Fritz et al., 2002**] Fitz, D.R., 2002. Evaluation of diffusion denuder coatings for removing acid gases from ambient air. Assistance agreement#GX828663, U.S. Environmental Protection Agency.

- [**Fritzsche et al., 1898**] Fritzsche, P., 1898. Colorimetrische Rauchdichtebestimmung. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 37, 92-94
- [**Fuzzi et al., 2006**] Fuzzi, S., Andreae, M.O., Huebert, B.J., Kulmala, M., Bond, T.C., Boy, M., Doherty, S.J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russel, L.M., Pöschel, U., 2006. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 2017-2038.
- [**Grover et al., 2008**] Grover, B.D., Kleinman, M., Eathpigh, N.L., Eatough, D.J., Cary, R.A., Hopke, P.K., Wilson, W.E., 2008. Measurement of fine particulate matter non-volatile and semi-volatile organic material with the sunset laboratory carbon aerosol monitor. Journal of the air and waste management association, 58, 72-77.
- [**Grover et al., 2008**] Grover, B.D., Eatough, D.J., 2008. Source apportionment of one-hour semi-continuous data using positive matrix factorisation with total mass (non volatile plus semi-volatile) measured by the R&P FDMS monitor. Aerosol Science and Technology, 42, 28-39.
- [**Guinot, 2006**] Guinot, B., 2006. Etude physico-chimique de l'aérosol anthropique et de ses évolutions à Pékin, Thèse de doctorat Université Paris Diderot.
- [**Guitard, 2004**] Guitard, N., 2004. La variation de la composition chimique de l'aérosol : développement et application d'un analyseur rapide. Thèse de doctorat université Paris Diderot.
- [**Hansen et al., 1982**] Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T., 1982. Real-time measurement of the absorption coefficient of aerosol particles. Applied optics, 21, 3060-3062.
- [**Hansen et al., 1984**] Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T., 1984. The aethalometer - an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particle. Science of the Total Environment, 36, 191
- [**Hitzenberger et al., 2006**] Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., Puxbaum, H., 2006. Intercomparison of thermal and optical measurement methods for elemental carbon and black carbon at urban location. Environmental Science and Technology, 40, 6377-6383.
- [**Hodzic et al., 2004**] Hodzic, A., Chepfer, H., Vautard, R., Chazette, P., Beekmann, M., Bessagnet, B., Chatenet, B., Cuesta, J., Drobinski, P., Goloub, P., Haeffelin, M., Morille, Y., 2004. Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 109, D23201.
- [**Hodzic et al., 2006**] Hodzic, A., Vautard, R., Chazette, P., Menut, L., Bessagnet, B., 2006. Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project. Atmospheric chemistry and Physics, 6, pages 3257-3280.
- [**Khlystov et al., 1995**] Khlystov, A., Wyers, G.P., Slanina, J., 1995. The steam-jet aerosol collector. Atmospheric Environment, 29, pages 2229-2234.
- [**Kim et al., 2006**] Kim, Y.J., Kim, M. J., Lee, K.H., Park S.S., 2006. Investigation of carbon pollution episodes using semi-continuous instrument in Incheon, Korea. Atmospheric environment, 40, pages 4064-4075.

- [**Kirchstetter et al., 2004**] Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V., 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research*, 109, D21208.
- [**Kondo et al., 2007**] Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R.J., Jiùenez, J.L., Zhang, Q., Worsnop, D.R., 2007. Oxygenated and watersoluble organic aerosol in Tokyo. *Journal of geophysical research-Atmospheres*, 112, D01203.
- [**Lanz et al., 2007**] Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prevot, A.S.H., 2007. Source apportionment of submicron organic aerosols at urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, pages 1503-1522
- [**Lee et al., 2003**] Lee, Y.N., Weber, R., Ma, Y., Orsini, D., Maxwell-Meier, K., Blake, D., Meinardi, S., Sachse, G., Harward, C., Chen, T.Y., Thornton, D., Tu, F.H., Bandy, A., 2003. Airborne measurement of inorganic ionic components of fine aerosol particles using the particle-into-liquid sampler coupled to ion chromatography technique during ACE-Asia and TRACE-P. *Journal of geophysical research atmospheres*, 108, 8646.
- [**Lioussse et al., 1993**] Lioussse, C., Cachier, H., Jennings, S.G., 1993, Optical and thermal measurement of black carbon aerosol content in different environments, variation of the specific attenuation cross-section (sigma). *Atmospheric Environment (A)*, 27, pages 1203-1211.
- [**Lonati et al., 2008**] Lonati, G., Giugliano, M., Ozgen, S., 2008. Primary and secondary components of PM_{2.5} in Milan (Italy). 2008, *Environment International*, 34, 665-670.
- [**Malm et al., 1994**] Malm, W.C., Gebhart, K.A., Molenar, J.V., Cahill, T.A., Eldred, R.A., Huffman, D., 1994. Examining the relationship between atmospheric aerosols and light extinction at Mount Rainer and North Cascades National Parks. *Atmospheric Environment*, 28, 347-360.
- [**Malm et al., 2000**] Malm, W.C., Day, D.E., 2000. Optical properties of aerosols at Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment*, 34, 3373-3391.
- [**Miyazaki et al., 2006**] Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K., Weber, R.J., 2006. Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, D23206.
- [**NF EN ISO 9000, 2005**] NF EN ISO 9000, 2005, *Systèmes de management de la qualité-Principes essentiels et vocabulaire*.
- [**NF EN ISO 10012, 2003**] NF EN ISO 10012, 2003, *Système de management de la mesure-exigences pour les processus et les équipements de mesure*.
- [**NF ENV 13005**] NF ENV 13005, 1999, *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*.
- [**NIOSH, 1998**] NIOSH, 1998. NIOSH method 5040. In NIOSH manual of analytical methods (NMAM), 4th ed., 2nd supplement edited by Cassinelli, M.E., O'Connor, P.F., supplement to DHHS(NIOSH) publication, 94-113.

- [Orsini et al., 2003] Orsini, D., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., Weber, R.J., 2003. Refinement to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 37, 1243-1259.
- [Park et al., 2005] Park, S.S., Harrison, D., Pancra, J.P., Ondov, J.M., 2005. Highly time-resolved organic and elemental carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110, D07S06.
- [Park et al., 2006] Park, K., Chow, J.C., Watson, J.G., Trimble, D.L., Doraiswamy, P., Arnott, W.P., Stroud, K.R., Bowers, K., Bode, R., Petzold, A., Hansen, A.D.A., 2006. Comparison of continuous and filter-based carbon measurements at the Fresno supersite. *Journal of the air and waste management association*, 56, 474-491.
- [Patashnick et al., 1991] Patashnick, H., Rupprecht, E.G., 1991. Continuous PM-10 measurement using the tapered element oscillating microbalance. *Journal of the air and waste management association*, 41, 1079-1083.
- [Peltier et al., 2007] Peltier, R.E., Weber, R.J., Sullivan, A.P., 2007. Investigating a liquid-based method for online organic carbon detection in atmospheric particles. *Aerosol Science and Technology*, 41, 1117-1127.
- [Querol et al., 2008] Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinillia-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment*, 42, 3964-3979.
- [Sandradewi et al., 2008] Sandradewi, J., Prevot, A.S.H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., Baltensperger, U., 2008. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42, 101-112.
- [Sarda-Esteve, 2007] Sarda-Esteve, R., 2007. Développement de la mesure in-situ de l'aérosol troposphérique hydrosoluble. CNAM, Mémoire ingénieur.
- [Saylor et al., 2006] Saylor, R.D., Edgerton, E.S., Hartsell, B.E., 2006. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation. *Atmospheric Environment*, 40, 7546-7556.
- [Shaap et al., 2004] Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Steir, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitzenberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., ten Brink, H., 2004. Artefacts sampling of nitrate studied in the 'INTERCOMP' campaigns of EUROTRACE-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 38, 6487-6496.
- [Schmid et al., 2001] Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H.J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35, 2111-2121.

- [**Sciare et al., 2001**] Sciare, J., Cachier, H., Oikonomou, K., Ausset, P., Sarda-Esteve, R., Mihalopoulos, N., 2003. Characterization of carbonaceous aerosols during MINOS campaign in Crete, July-August 2001 : a multy-analytical approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1743-1757.
- [**Sciare et al., 2007**] Sciare, J., Cachier, H., Sarda-Esteve, R., Yu, T., Wang, X., 2007. Semi-volatile aerosols in Beijing (RP china): Characterization and influence on various PM_{2.5} measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112, D18202.
- [**Sciare et al., 2008**] Sciare, J., Sarda-Esteve, R., Favez, O., Cachier, H., Aymoz, G., Laj, P., 2008. Nighttime residential wood burning evidenced from an indirect method for estimating real-time concentration of particulate organic matter (POM). *Atmospheric Environment* , 42, 2158-2172.
- [**Sciare et al., 2009**] Sciare, J., Sarda-Esteve, R., 2009. Real-Time measurements of fine and ultra fine sulphate aerosols in te marine Arctic atmosphere during spring time: Inseight to cloud condensation nuclei (CCN) sources. Poster, EGU2009-1747.
- [**Simon et Dasgupta, 1995**] Simon, P.K., Dasgupta, P.K., 1995. Continuous automated measurement of the soluble fraction of atmospheric articulate matter. *Analytical Chemistry*, 67, 71-78.
- [**Slanina et al., 2001**] Slanina, J., ten Brink, H.M., Otjes, R.P., Even, A., Jongejan, P., Khlystov, A., Waijers-Ijpelaan, A., Hu, M.; Lu, Y., 2001. The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by steam jean aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology. *Atmospheric Environment*, 35, 2319-2330.
- [**Song et al., 2005**] Song, C.H., Ma, Y., Orsini, D., Kim, Y.P., Weber, R.J., 2005. An investigation ito the ionic chemical composition and mixing state of biomass burning particle recorded during TRACE-P P3B Flight#10. *Journal of atmospheric chemistry*, 51, 43-64.
- [**Sorooshian et al., 2006**] Sorooshian, A., Brechtel, F.J., Ma, Y.L., Weber, R.J., Corless, A., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Modeling and characterisation of a particle-into-liquid sampler (PILS). *Aerosol Science and Technology*, 40, 396-409.
- [**Sorooshian et al., 2006b**] Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S.M., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Oxalic aacid in clear and cloudy atmpospheres: Analysis of data from International Consortium for atmospheric research on transport and transformation. *Jounal of Geophysical Research-Atmospheres*, 11, D23S45.
- [**Sorooshian et al., 2007**] Sorooshian, A., Ng, N.L., Chan, A.W.H., Feingold, G., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS). *Journal of Geophysical research-atmospheres*, 112, D13201.
- [**Sullivan et al., 2004**] Sullivan, A.P., Weber, R.J., Clements, A.L., Turner, J.R., Bae, M.S., Schauer, J.J., 2004. A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Result from an urban site. *Geophysical research letters*, 31, L13105.
- [**Sullivan, 2006**] Sullivan, A.P., August 2006. The ambient organic aerosol soluble in water: measurements, chemical characterization, and an investigation of sources. PhD thesis.

- [**Sullivan et al., 2006**] Sullivan, A.P., 2006. Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1.Isolation of hydrophobic and hydrophilic fraction with a XAD-8 resin. *Journal of Geophysical Research*, 111, D05314.
- [**Sullivan et al., 2006b**] Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Brock, C.A., Gouw, J.A., Holloway, J.S., Warneke, C., Wollny, A.G., Weber, R.J., 2006. Airborne measurements of carbonsaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: Method development and investigation into watersoluble organic carbon sources. *Journal of Geophysical Research*, 111, D23S46.
- [**Taehyong et al., 2008**] Taehyong, L., Xiao-Ying, Y., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Collett, J.L., 2008. Semi-continuous measurement of PM_{2.5} ionuc composition at several rural locations in the united sates. *Atmospheric Environment*, 42, 6655-6669.
- [**Takrgawa etal., 2005**] Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Weber, R.J., 2005. Characterization of an aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS) : Intercomparison with other aerosol instruments. *Aerosol Science and Technology*, 39, 760-770.
- [**Turpin et al., 2000**] Turpin, B.J.,Saxena,P.,Andrews,E.,2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- [**Ulbrich et al., 2009**] Ulbrich, I.M., Canagaratna,M.R., Zhang, Q., Worsnop,D.R., Jimenez, J.L.,2009. Interpretation of organic components from positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2891-2918
- [**Venkatachari**] Venkatachari, P., Zhou, L., Hopke, P.K., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., Weimer, S., Hogrefe, O., Felto, D., Rattigan, O., 2006. An intercomparison of measurement methods for carbonaceous aerosol in the ambient air in new york city. *Aerosol science and technology*, 40, 788-795.
- [**Weber et al., 2001**] Weber, R.J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.-N., Klotz, P., Brechtel, F., 2001. A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol chemical composition. *Aerosol Science and Technology* 35, 718-727.
- [**Weber et al., 2007**] Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Russel, A., Yan, B., Zheng, M., de Gouw, J., Warneke, C., Brock, C., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Edgerton, E., 2007. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southern United States. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112,D13302.
- [**Weingartne et al., 2003**] Weingartne, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., Baltensperger, U., 2003. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science* 34,1445-1463.
- [**Zhang et al., 1999**] Zhang, J., Chameides, W.L., Weber, R., Cass, G., Orsini, D., Edgerton, E., Jongejan, P. Slanina, J., 2002. An evaluation of the thermodynamic equilibrium assumption for fine particulate composition: Nitrate ans Ammonium during the 1999 Atlanta supersite experiment. *Journal of geophysical research-atmospheres*, 108, 8414.
- [**Zidani, 2009**] Zidani M., 2009. Modélisation des aérosols Premier bilan et perspectives. Rapport de Master 2- Procédés pour la qualité de l'environnement- Université Paris Est.
- [**Zorn et al., 2008**] Zorn, S.R., Drewnick,F., Schott,M., Hoffmann, T., Borrmann,S., 2008. Characterization of the south atlantic marine boundary layer aerosol using an aerodyne aerosol spectrometer. *Atmospheric chemistry and physics*, 8, 4711-4728.

-Bibliographie-

Sites internet :

[ADEME] Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. <http://www2.ademe.fr>

[Airparif]. <http://www.airparif.asso.fr>

[AEE], Agence Européenne pour l'Environnement. <http://www.eea.europa.eu/fr>
AEE, Loss of statistical life expectancy (months) that can be attributed to anthropogenic contributions to PM2.5 for the emission levels in 2000 (left), and projected emission levels of the Thematic Strategy for 2020 (right).
<http://dataservice.eea.europa.eu/atlas/viewdata/viewmap.asp?id=2679>

[EPA] Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/airscience/pdf/ca-factsheet-pmsize.pdf>

[IMPROVE] Reconstructing light extinction from aerosol measurements.
<http://vista.cira.colostate.edu/improve/Tools/ReconBext/reconBext.htm>

[Meteofrance]. <http://france.meteofrance.com/france>

[URG] URG, Data sheet for the collection of acidic inorganic gases, ammonia and aerosol composition. <http://www.urgcorp.com/Collection>

ANNEXES

2007

d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Sciare, J., Cachier, H., Gaimoz, C., Gros, V., Bonsang, B., 2007. Diurnal variations of organic aerosols in a suburban area of Paris (France): First results of the AEROCOV program. Poster EGU2007

d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Sciare, J., Cachier, H., Gaimoz, C., Gros, V., Bonsang, B., 2007. quasi real time diurnal variation of organic aerosols in a suburban area of paris : first results of aerocov programm. Poster école d'été « Surface emissions and prediction of atmospheric composition changes » organisée par « ESF-ACCENT-CNRS-GEIA » 2007

d'Argouges, O., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Cachier, H., 2007. Application de la chimie rapide à la composition des aérosols dans l'océan austral (OOMPH). Communication orale Atelier d'Expérimentation et Instrumentation (AEI) Lyon Mai 2007.

Sarda-Estève, R., Sciare, J., **d'Argouges, O.,** Cachier, H., 2007. Développement et qualification de la mesure ionique in situ et en temps réel de l'aérosol troposphérique hydrosoluble. (AEI) Lyon 2007.

Gros, V., Gaimoz, C., Decuq, C., Bonsang, B., Coeur-Tourneur, C., Henry, F., Herrman, F., Custer, T., Williams, J., **d'Argouges, O.,** Sarda-Estève, R., Sciare, J., 2007. VOCs measurements in Paris city in May 2007 with focus on secondary organic aerosol precursors. Invited oral presentation at the Workshop "Volatile organic compounds (VOC) in the urban atmosphere of Europe – sources, transformation and impacts", Wroclaw (Poland, 2007).

2008

d'Argouges, O., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Cachier, H., Pertuisot, M.H., Gaimoz, C., Gros, V., Bonsang, B., Bai, J.H., Wang, P., 2008. What can we learn from quasi real-time fine aerosol chemical measurements in megacities ? A comparative study between Paris (France) and Beijing (P.R. China). Poster IGAC 2008.

Gros, V., J. Sciare, C. Gaimoz, **O. d'Argouges,** R. Sarda-Estève, B. Bonsang, H. Cachier, F. Herrmann, J. Williams, J.H. Bai and P. Wang. Fast measurements of volatile organic compounds and aerosols in megacities (Paris, May-June 2007 and Beijing, August 2007); an overview of the AEROCOV project. Poster IGAC 2008

Gaimoz, C., V. Gros, B. Bonsang, F. Herrmann, J. Williams, **O. d'Argouges,** J. Sciare, H. Cachier, S. Sauvage, N. Locoge, P. Wang and J. H. Bai. Examining volatile organic compounds source contributions in two contrasted megacities (Paris and Beijing). Poster IGAC 2008

-Annexes 1 : Liste des présentations, publications et posters-

Gros, V., J. Sciare, C. Gaimoz, **O. d'Argouges**, R. Sarda-Esteve, M.H. Pertuisot, H. Cachier, B. Bonsang, J.H. Bai, P. Wang, S. Sauvage and N. Locoge. Sources and reactivity of Volatile Organic Compounds and Organic Aerosols in Beijing (August 2007). Présentation orale Workshop -Organics in the Atmosphere with Focus on Low Volatile OC and Particles - Sources, Chemistry and Impacts- Vienna, 2008

Gaimoz, C., **d'Argouges, O.**, Gros, V., Bonsang, B., Sarda-Esteve, R., 2009. Etude expérimentale de la variabilité des composés organiques volatils à Paris et région parisienne. Poster, SIRTa 2008.

d'Argouges, O., Mise en place d'une mesure rapide de la composition chimique de l'aérosol en zone urbaine : étude en mégapoles. Communication orale Journée de rencontre des doctorants suivis par le département surveillance de la qualité de l'air ADEME 2008

2009

d'Argouges, O., Sciare, J., Sarda-Esteve, R., Favez, O., Cachier, H., 2009. On-line measurements of fine organic aerosols in the region of Paris (France): Evidence of a major source of domestic wood burning. Présentation orale EAC 2009.

Sciare, J., **d'Argouges, O.**, Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., 2009. Investigating regional and continental aerosol sources of PM_{2.5} in Paris (France) during springtime from fast chemical measurements. Poster EGU 2009.

Gros, V., Gaimoz, C., Bonsang, B., Herrmann, F., Williams, J., Sauvage, S., Locoge, N., **d'Argouges, O.**, Sarda-estève, R., Sciare, J., 2009. Volatile organic compounds source apportionment in Paris in spring 2007. Poster EGU 2009.

d'Argouges, O., Sciare, J., Cachier, H., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Pertuisot, M.H., Gros, V., Bonsang, B., Bai, J.H., Wang, P., Real-time determination of the chemical composition of fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing (China) during summertime: Insights on local and regional sources, article en préparation 2009.

Sciare, J., **d'Argouges, O.**, Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., 2008. Investigating regional and continental aerosol sources of PM_{2.5} in Paris (France) during springtime from fast chemical measurements, article en preparation 2009.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, **d'Argouges, O.**, Sarda-Estève, R., Sciare, J. 2009. Volatile Organic Compounds source in Paris in Spring 2007 part I: Qualitative analysis. soumis Atmospheric Environment 2009

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Bonsang, B., **d'Argouges, O.**, Sarda-Estève, R., Sciare, J. 2009. Volatile Organic Compounds source in Paris in Spring 2007 part II: Source apportionment. soumis Atmospheric Environment 2009

Gros , V., Gaimoz , C., Bonsang , B., Herrmann , F., Williams , J., **d'Argouges , O.**, Sciare , J., Cachier , H., Sauvage , S., Locoge , N., Wang P., Bai J. H. 2009. Source Apportionnements studies in Paris and Beijing based on volatile organic compounds and aerosol measurements. Présentation orale, 7th International Conference on Air Quality – Science and Application (formerly Urban Air Quality Conference) 2009.

Gaimoz, C., Gros, V., Bonsang, B., Herrmann, F., Williams, J., Sauvage, S., Locoge, N., **d'Argouges, O.**, Sciare, J., Sarda-Esteve, R., 2007. Sources de COV à Paris en mai-juin 2007 : identification et quantifications des contributions. Oral SIRTa 2009

d'Argouges, O., Mise en place d'une mesure rapide de la composition chimique de l'aérosol en zone urbaine : étude en mégapoles. Communication orale, Journée de rencontre des doctorants suivis par le département surveillance de la qualité de l'air ADEME 2009

Mise en place d'une mesure rapide de la composition chimique de l'aérosol en zone urbaine : études en mégapoles

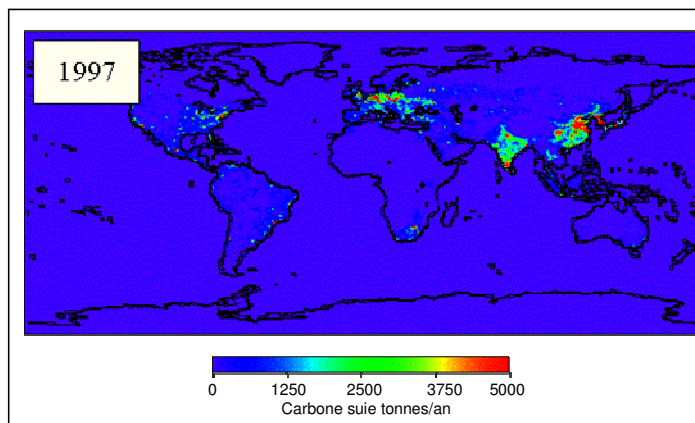
Odile d'Argouges

Thèse effectuée au LSCE sous la direction de H.Cachier & J.Sciare
Présentée à L'université Paris Diderot le 6 novembre 2009
Financée par l'ADEME et le CEA



Répartition des sources d'aérosol

□ Émissions d'aérosol anthropique



Source : Liousse & Cachier

□ Temps de vie court

Distribution de l'aérosol à proximité des sources : zones urbanisées et anthropisées

Introduction

Instruments

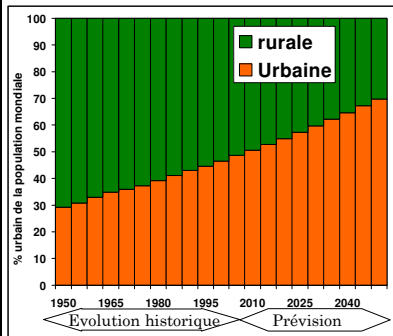
campagnes

Source locale/régionale

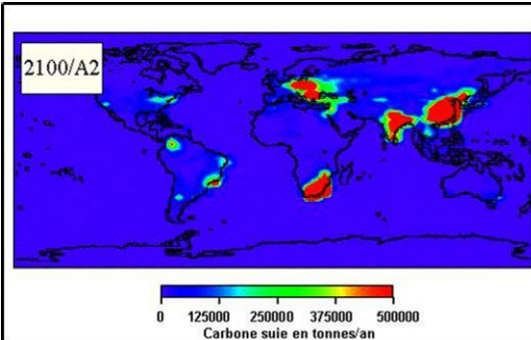
Caractérisation OC

Conclusion

Urbanisation et conséquences sur les émissions



Proportions de population urbaine



Projection des sources

Introduction

Instruments

campagnes

Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

La dégradation de la visibilité : un effet incontestable de la pollution particulaire



$PM_{2.5} \sim 50 \mu g/m^3$
Humidité relative < 65%



crédit photo M.H.Pertuisot

$PM_{2.5} \sim 200 \mu g/m^3$
Humidité relative > 65%

Introduction

Instruments

campagnes

Source locale/régionale

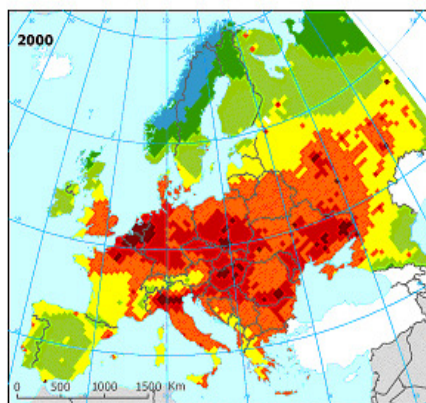
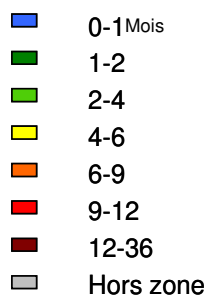
Caractérisation OC

Conclusion

Perte d'espérance de vie

L'impact sanitaire incontestable de la pollution particulaire fine (PM_{2.5})

Perte d'espérance de vie due aux PM_{2.5} anthropogéniques



Source : Programme européen CAFE

Zones les plus touchées = zones urbaines et industrielles

Introduction

Instruments

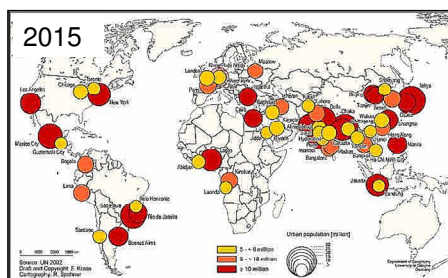
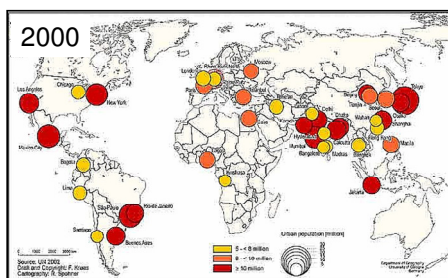
campagnes

Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Et ailleurs dans le monde ?



Source : Cartes élaborées par l'Université de Cologne à partir des rapports des Nations Unies

Introduction

Instruments

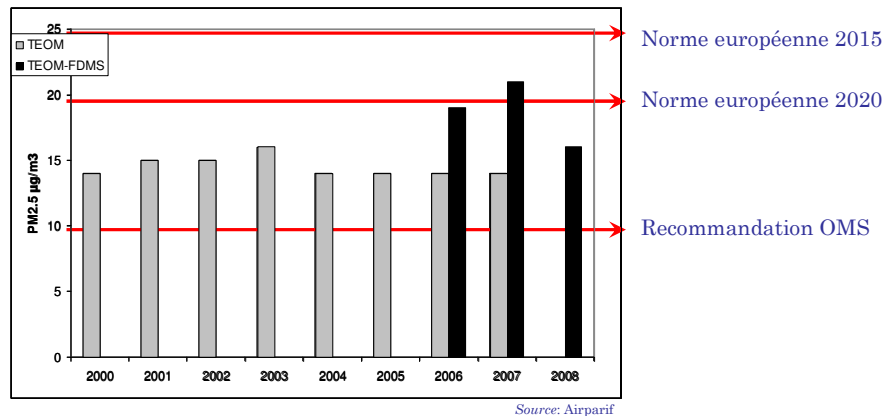
campagnes

Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Volonté de maîtriser la pollution particulaire Exemple Normes européennes, cas des $PM_{2.5}$ à Paris



Mesure du $PM_{2.5}$, Stations de bruit de fond parisien

Introduction Instruments campagnes Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

Pour maîtriser il faut comprendre, quels outils utiliser ?

Souci de **réduire** les sources d'émissions



Nécessité d'**identifier**, de décrire et de comprendre les sources et les facteurs de la variabilité du $PM_{2.5}$



Choix d'outils techniques pour atteindre cet objectif ?

La **mesure rapide de la composition chimique des aérosols** est une approche qui répond à ce besoin :

- En aidant à la déconvolution des mélanges de sources de temporalité différentes
- En apportant des informations sur la formation et les transformations de l'aérosol, notamment sa fraction organique

Introduction Instruments campagnes Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

Quelles contraintes sur la mesure de chimie rapide ?

- Mesures **PM_{2,5}**
- Mesures **Ions et Carbone** pour fermer la masse
- Mesures **quantitatives**
- Mesures **au moins horaire** : contrainte des modèles de qualité de l'air et compréhension fine des transformations rapides



Pas de techniques directement commercialisées répondant à ce cahier des charges



Choix de construire un parc instrumental de chimie rapide

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Les instruments de « l'ensemble de chimie rapide »

1- Collecteur en ligne de l'aérosol (PILS, Particle into Liquid Sampler)

- + choisi au LSCE pour sensibilité (adaptable à différents environnements)

2- Mesure des ions majeurs par PILS-IC (Ion-Chromatography)

- + mesure les ions majeurs & organiques légers

3- Mesure du EC et OC par Sunset de terrain

EC: Carbone Elementaire ; OC : Carbone Organique)

- + mesure thermo-optique consensuelle

4- Mesure de WSOC par PILS-TOC (Total Organic Carbone)

WSOC : Carbone Organique Soluble

- + mesure avec peu d'artefacts (comparée aux filtres)

5- Mesure de la masse par TEOM-FDMS

(Tapered Element Oscillation Microbalance – Filter dynamic measurement)

- + mesure de la fraction semi-volatile

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Les objectifs de ma thèse

1. Réalisation des couplages:

- PILS-IC
- PILS-TOC

2. Optimisations des mesures

- Sunset de terrain
- PILS-IC
- PILS-TOC

3. Réduction des erreurs et calcul d'incertitude

- Recherche des paramètres importants
- Étude et « chiffrage » de leurs effets
- Calcul d'incertitude sur la mesure

4. Validation des instruments

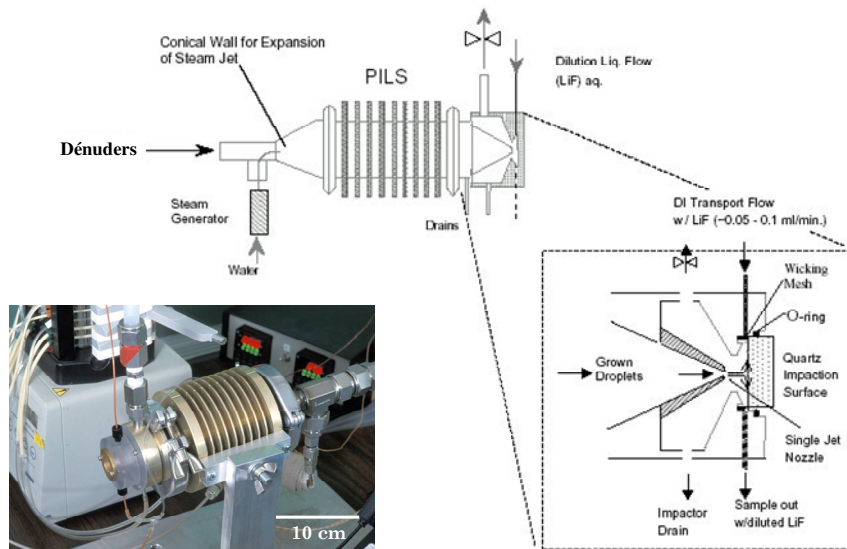
- Comparaison avec des mesures filtres
- Comparaison entre différents instruments

5. Applications

- Paris LHVP (Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris) Mai-Juin 2007
- Pékin IAP (Institute of Atmospheric Physics) Août 2007
- Paris LSCE Février 2009
(Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement)

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Collecteur PILS (Particle-Into-Liquid-Sampler)



Source : d'après Orsini et al. (Atmos. Environ., 2004)

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Couplage: PILS-IC & PILS-TOC

PILS-IC

Mesure des ions majeurs (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)

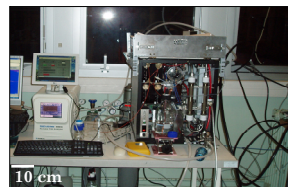
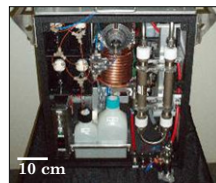
Utilisation du PILS APPLIKON (peu intégré)



PILS-TOC

Mesure de la fraction soluble du carbone organique

Utilisation du PILS BMI (intégré)



Introduction

Instruments

campagnes

Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Les instruments : Sunset de terrain & TEOM-FDMS

Sunset de terrain

Mesure du carbone organique et du carbone élémentaire



TEOM-FDMS

Mesure de la masse avec prise en compte des semi-volatils



Introduction

Instruments

campagnes

Source locale/régionale

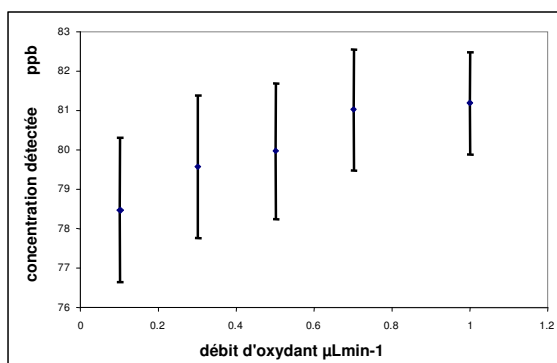
Caractérisation OC

Conclusion

Optimisations

Exemple du débit d'oxydant de l'analyseur TOC

Test sur un échantillon atmosphérique :



Introduction

Instruments

campagnes

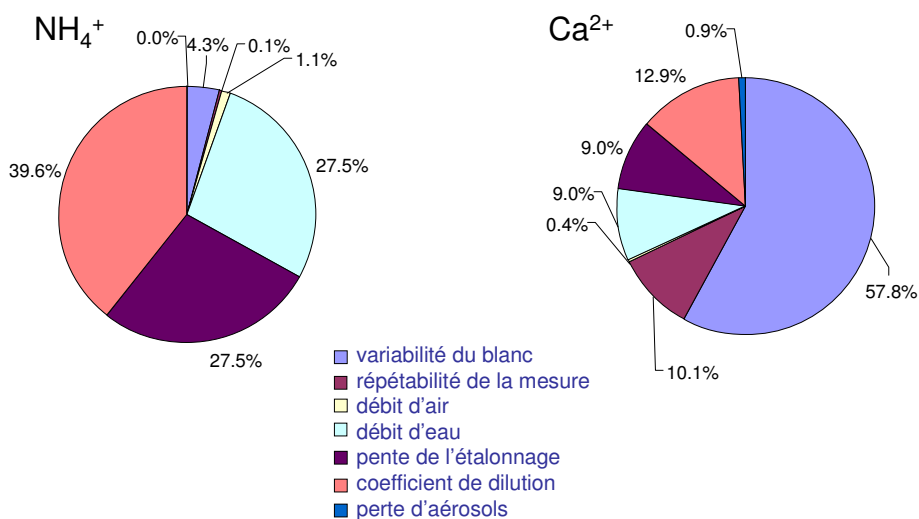
Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Paramètres majeurs des incertitudes carrées (μ^2)

Exemple mesures PILS-IC NH_4^+ et Ca^{2+} , moyennes Pékin 2007



Introduction

Instruments

campagnes

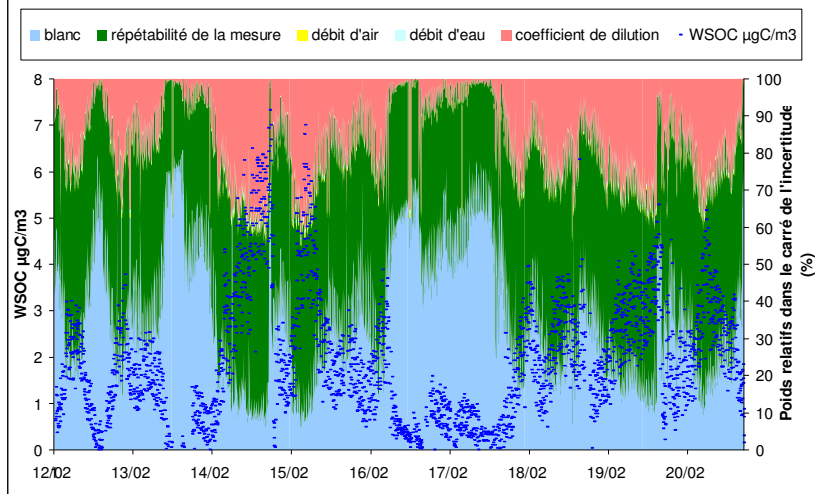
Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Variabilité temporelle des paramètres dans μ^2 Exemple des mesures PILS-TOC, LSCE 2009

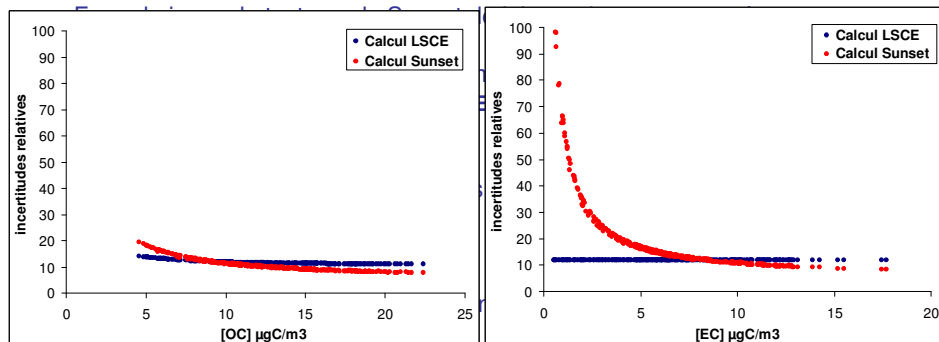
Influence des paramètres sur l'incertitude carrée de la mesure de WSOC



Introduction Instruments campagnes Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

Le cas des incertitudes du Sunset de terrain

1. Calcul constructeur :



□ perte d'aérosol

Introduction Instruments campagnes Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

Comparaison avec des mesures filtres : PILS-IC

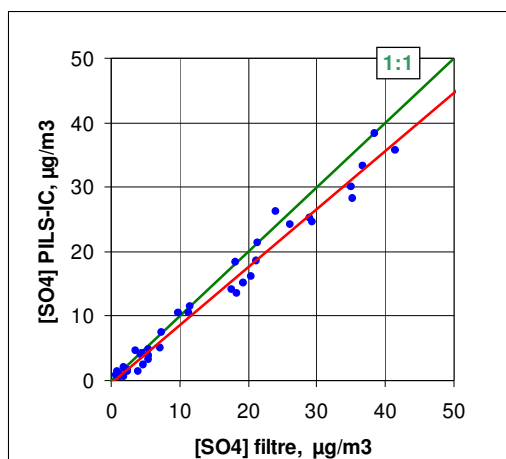
Choix d'une espèce de référence ?

- Ion pas trop touché par les artéfacts connus sur filtre
- Ion n'étant pas en limite de détection

Le Sulfate est l'ion qui répond le mieux à ces critères

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	--------------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Comparaison avec des mesures filtres : PILS-IC

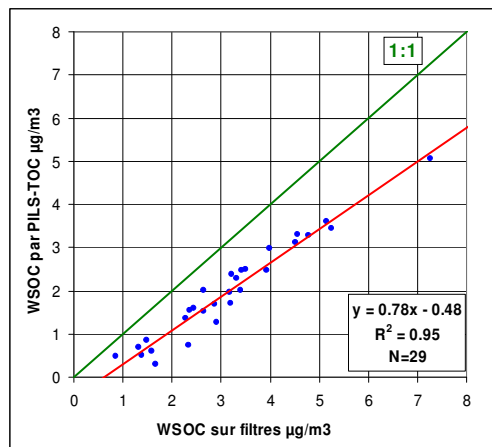


$R^2=0.98$ Pente=0.91 Ordonnée = -
0.5

Filtres AOX-2h-Pékin

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	--------------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Comparaison avec des mesures filtres PILS-TOC, LSCE 2009



Pente de 0.78, différence probablement liée :

- Artéfacts sur les filtres
- Conditions de solubilisation différentes

Introduction

Instruments

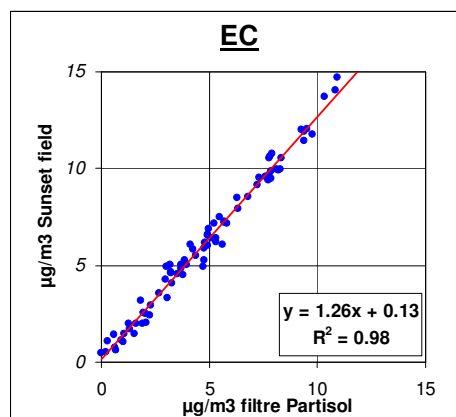
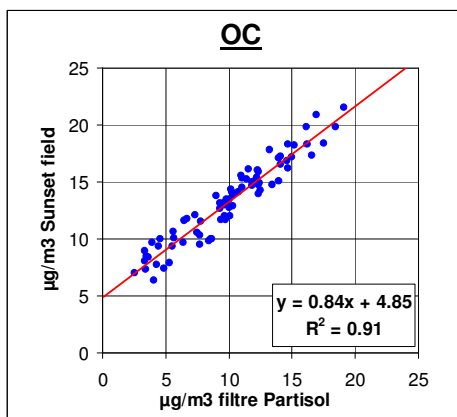
campagnes

Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Comparaison avec des mesures filtres Sunset de terrain



Filtres quartz (2*48 minutes), même programme d'analyse

Introduction

Instruments

campagnes

Source locale/régionale

Caractérisation OC

Conclusion

Les exercices de reconstruction : Un outil pour tester la cohérence

Principe :

Mesure intégrée directe	= somme des mesures de chimie
Masse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	= [Ions]+[Organiques]+[EC]+[Poussières]+[sels de mer]
Coefficient de diffusion	= $\text{diff.}_{\text{ions}} + \text{diff.}_{\text{Organiques}} + \text{diff.}_{\text{Poussières}} + \text{diff.}_{\text{sels de mer}}$

Ces calculs demandent d'utiliser différents coefficients :

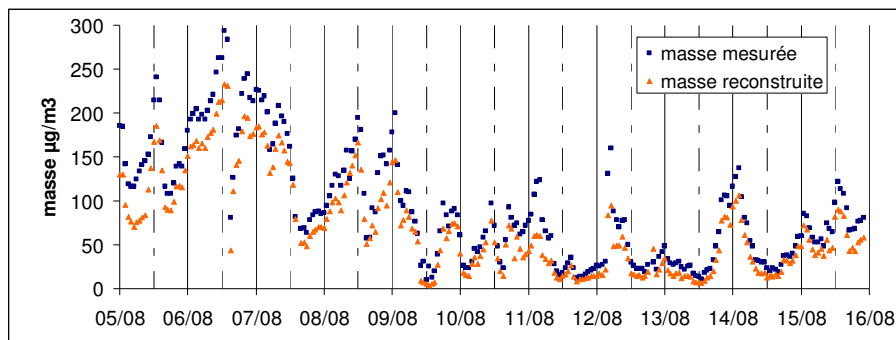
- Coefficient permettant de calculer la matière organique à partir de OC
- Coefficient permettant d'évaluer les poussières à partir du calcium
- Efficacités sèches des différents composés

Application :

- Sur le terrain, test de cohérence, valeurs approximatives des coefficients
- Au laboratoire, traitement des données, valeurs optimisées des coefficients

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	--------------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Vérifier sur le terrain la cohérence des mesures du parc Exemple de reconstruction de la masse Pékin 2007



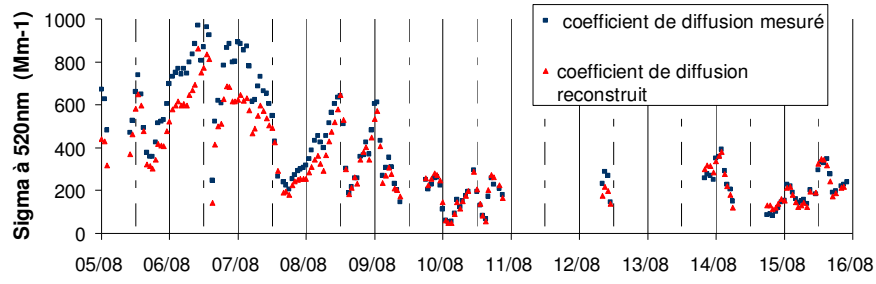
Hypothèses :

- ✓ Ca-dust = 11 (Guinot 2006)
- ✓ OC-POM = 1.8 (Aérosol fortement traité)

R^2 de 0.97 montre la cohérence des jeux de données

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	--------------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

Vérifier sur le terrain la cohérence des mesures du parc Exemple de reconstruction des propriétés optiques Pékin 2007



Hypothèses :

- ✓ Ca-poussières = 11
- ✓ OC-POM = 1.8
- ✓ Coefficients d'efficacité sèches de IMPROVE

R² de 0.96 montre la cohérence des jeux de données

Pente 0.76 pose la question de la validité des coefficients d'efficacité optique utilisés

Introduction Instruments **campagnes** Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

Application en mégapoles contrastées : Paris et Pékin

PARIS :

	Pluie	T°	PM _{2.5}
Mai-juin 07	77mm	18°C	26µg/m ³
Février 09	38 mm	5°C	18µg/m ³

□ LHVP Mai-Juin 2007



□ LSCE Février 2009



PEKIN:

	Pluie	T°	PM _{2.5}
Août 07	En moyenne 180mm	28°C	94µg/m ³

□ IAP août 2007



Source: Google earth

Introduction Instruments **campagnes** Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

Le parc d'instrument des campagnes

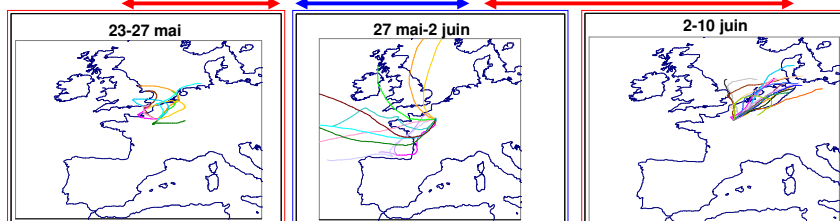
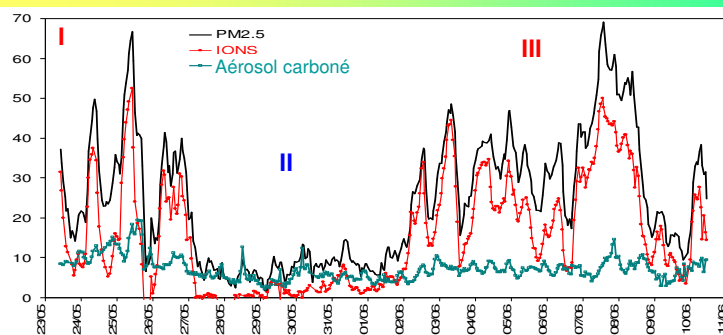
	IONS	Carbone (EC&OC)	Masse	BC = f(λ)	Carbone soluble
Paris LHVP date	Reconstruction (ptés. optiques)	Sunset de terrain	TEOM-FDMS	Aethalomètre 7 λ	filtres
Pékin	PILS-IC	Sunset de terrain	TEOM-FDMS	Aethalomètre 7 λ	filtres
Paris LSCE	PILS-IC	Sunset de terrain	TEOM-FDMS	Aethalomètre 7 λ	PILS-TOC

Informations sur:

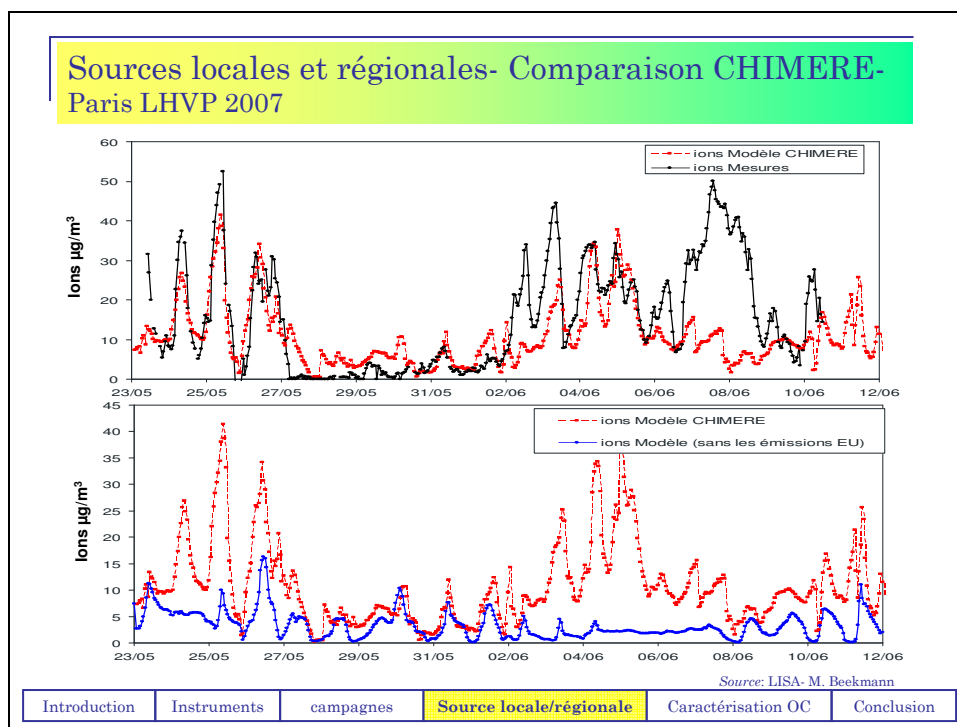
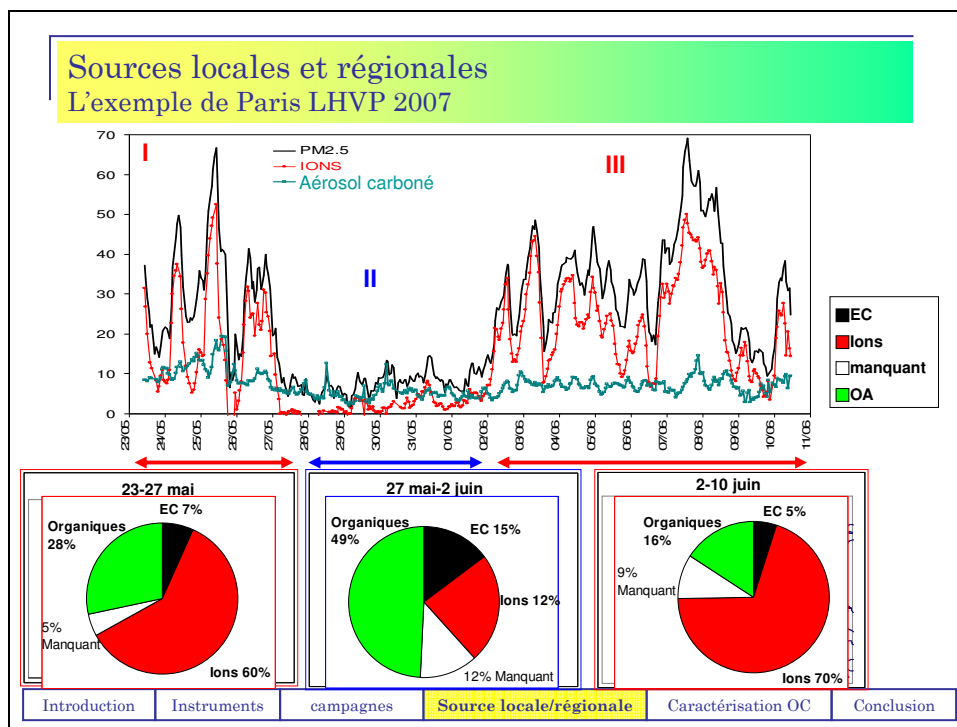
- Déconvolution de sources locales/régionales
- Caractérisation de l'aérosol organique

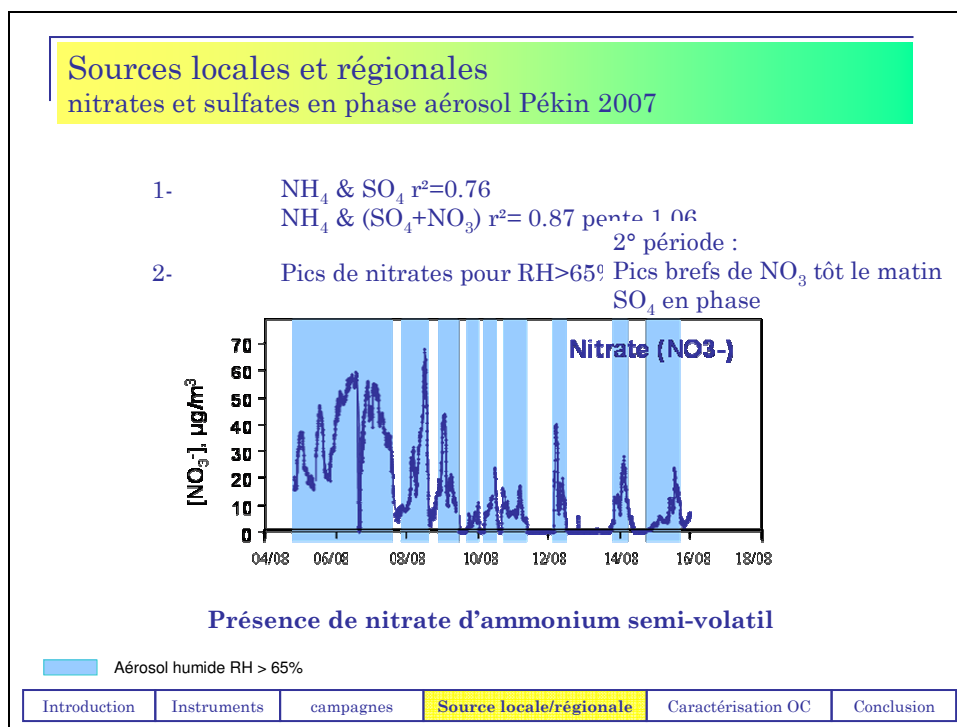
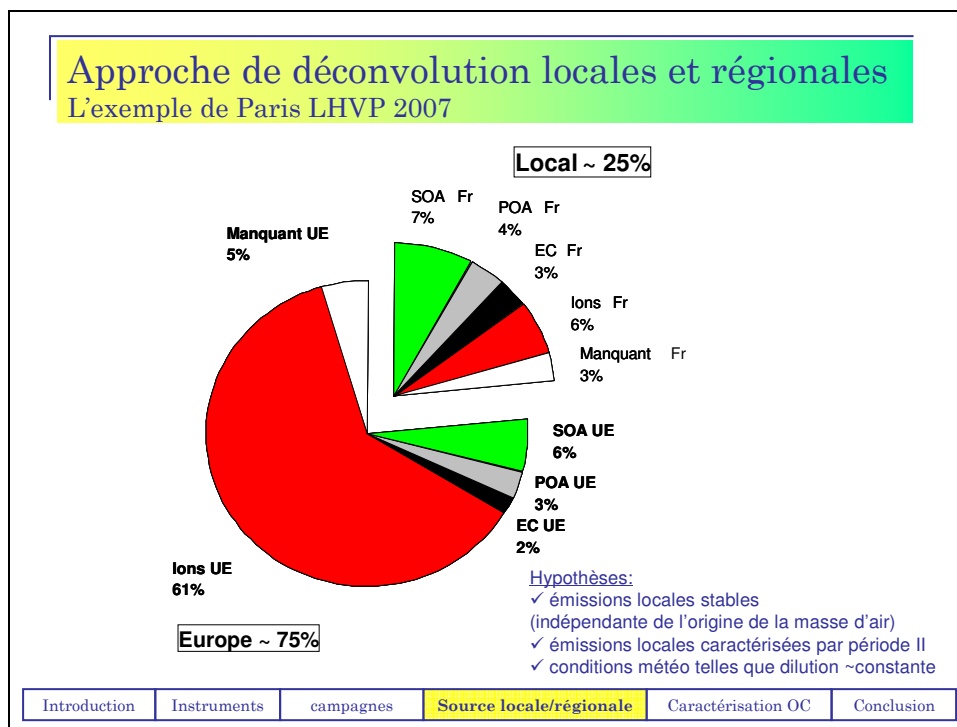
Introduction Instruments **campagnes** Source locale/régionale Caractérisation OC Conclusion

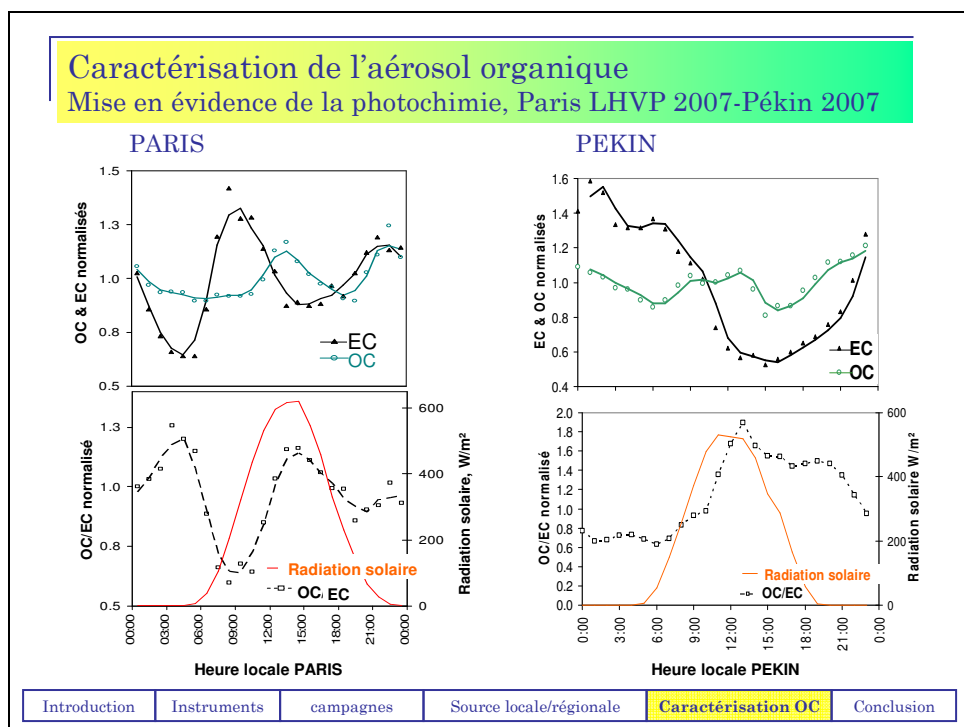
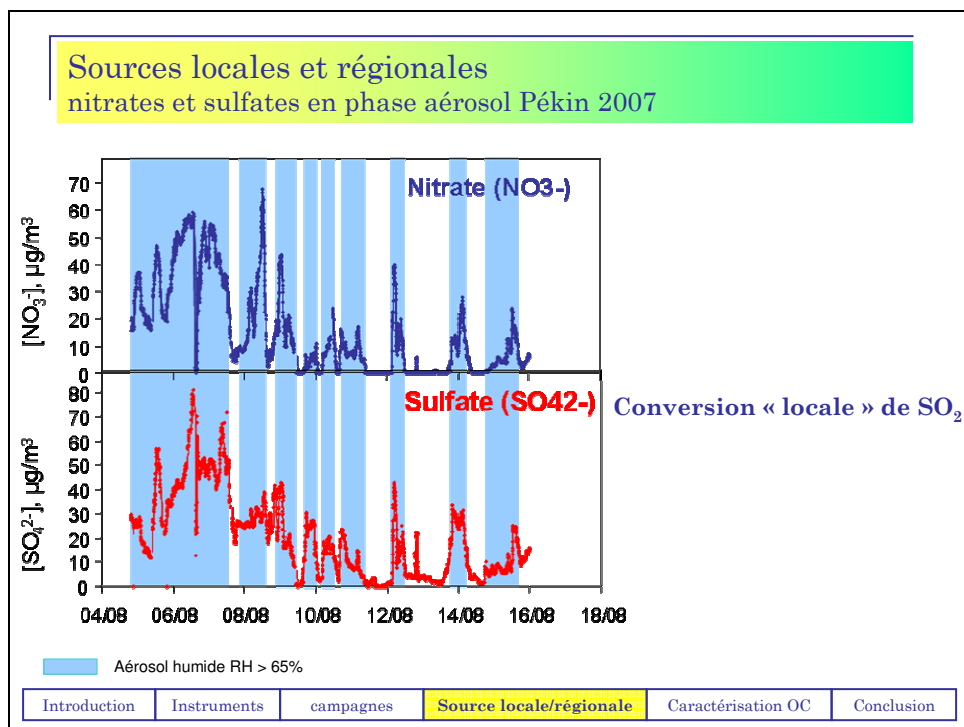
Sources locales et régionales L'exemple de Paris LHVP 2007



Introduction Instruments campagnes **Source locale/régionale** Caractérisation OC Conclusion







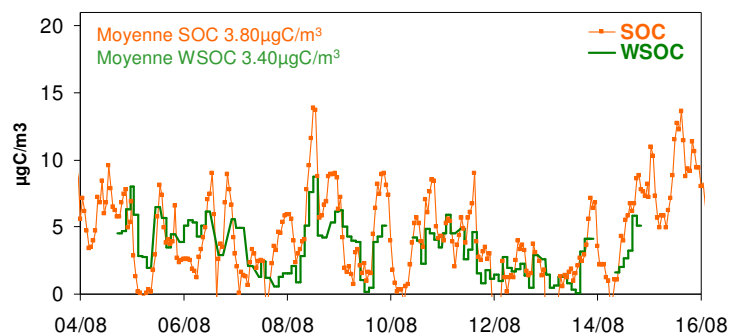
Caractérisation de l'aérosol organique

Déconvolution primaire & secondaire, Paris LHVP 2007- Pékin 2007

Méthode EC-Traceur:

Hypothèses :

- ✓ $OC = POC + SOC$
- ✓ $POC = EC/cte$
- ✓ $cte = EC/OC$ primaire = déterminé par chimie rapide



Introduction Instruments campagnes Source locale/régionale **Caractérisation OC** Conclusion

Caractérisation de l'aérosol organique

Déconvolution primaire & secondaire, Paris LHVP 2007- Pékin 2007

Hypothèses :

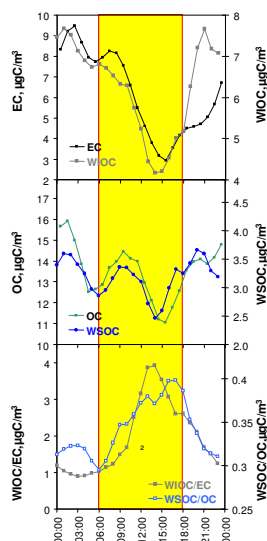
- ✓ $OC = POC + SOC$
- ✓ $POC = EC/cte$
- ✓ $cte = EC/OC$ primaire = déterminé par chimie rapide

	Méthode EC traceur $\mu\text{gC}/\text{m}^3$		Mesures carbone organique soluble $\mu\text{gC}/\text{m}^3$	
	POC	SOC	WIOC	WSOC
PARIS	0.90	2.00	0.64	1.70
PEKIN	6.31	3.80	6.44	3.40

Paris ~ 2/3 Organique secondaire, majoritairement soluble
 Pékin ~ 1/3 Organique secondaire, majoritairement soluble

Introduction Instruments campagnes Source locale/régionale **Caractérisation OC** Conclusion

Caractérisation de l'aérosol organique WIOC d'origine secondaire, Pékin 2007



1- WIOC et EC ont des variations diurnes corrélées

2- WSOC et OC ont des variations diurnes corrélées avec un pic de concentration au maximum de photochimie

3- Le rapport WSOC/OC est maximum l'après midi
MAIS
Le rapport WIOC/EC n'est pas constant et est également maximum à cette période

Introduction

Instruments

campagnes

Source locale/régionale

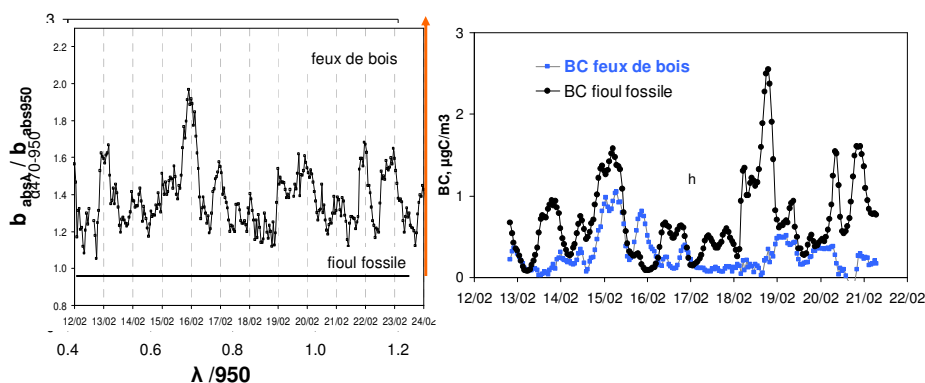
Caractérisation OC

Conclusion

Caractérisation de l'aérosol organique Déconvolution de sources: Feux de bois et Fioul fossile, LSCE 2009

Modèle aethalomètre (Sandr Dewi et al. 2008)

1- déconvolution de BC (Carbone suie, mesure optique)



Introduction

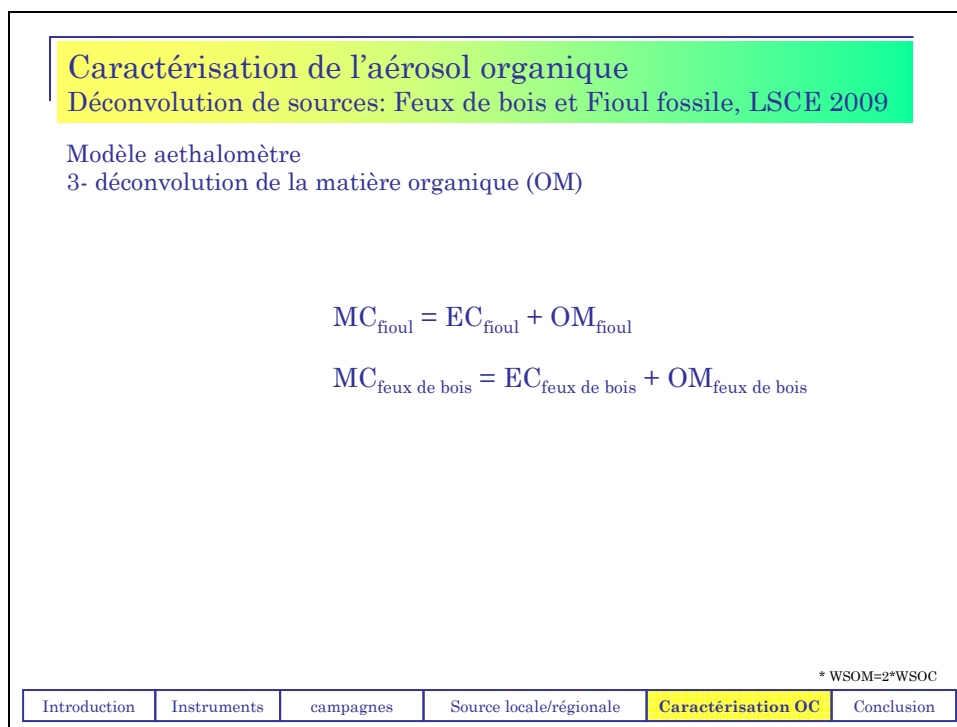
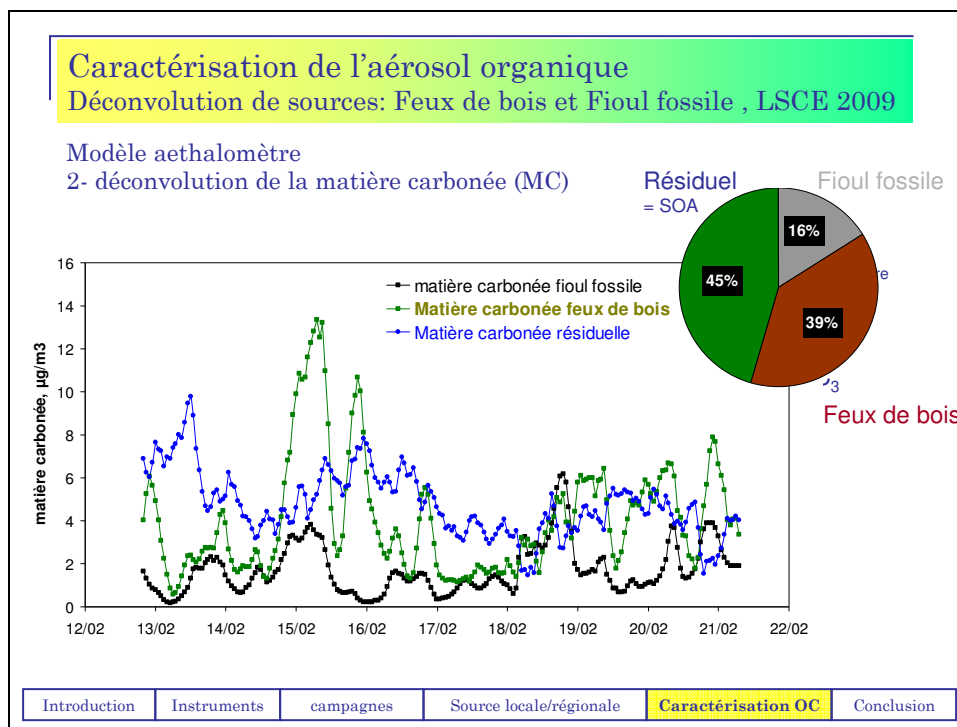
Instruments

campagnes

Source locale/régionale

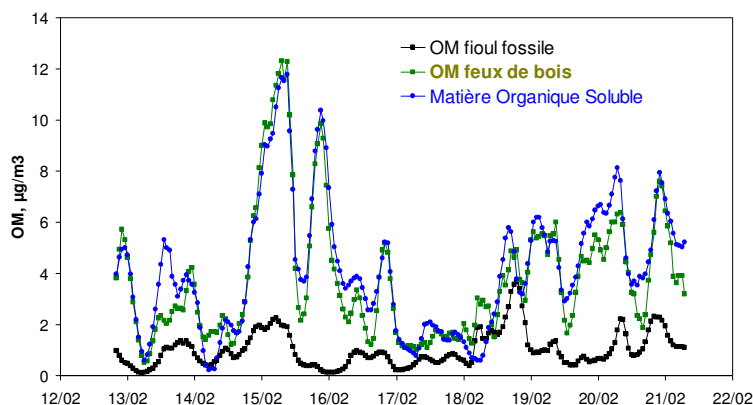
Caractérisation OC

Conclusion



Caractérisation de l'aérosol organique

Déconvolution de sources: Feux de bois et Fioul fossile, LSCE 2009



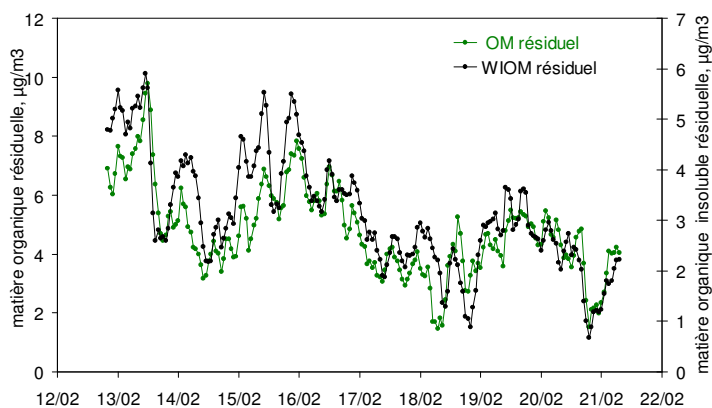
OM feux de bois est à 90% soluble et l'insoluble qu'en est il?

* WSOM=2*WSOC

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

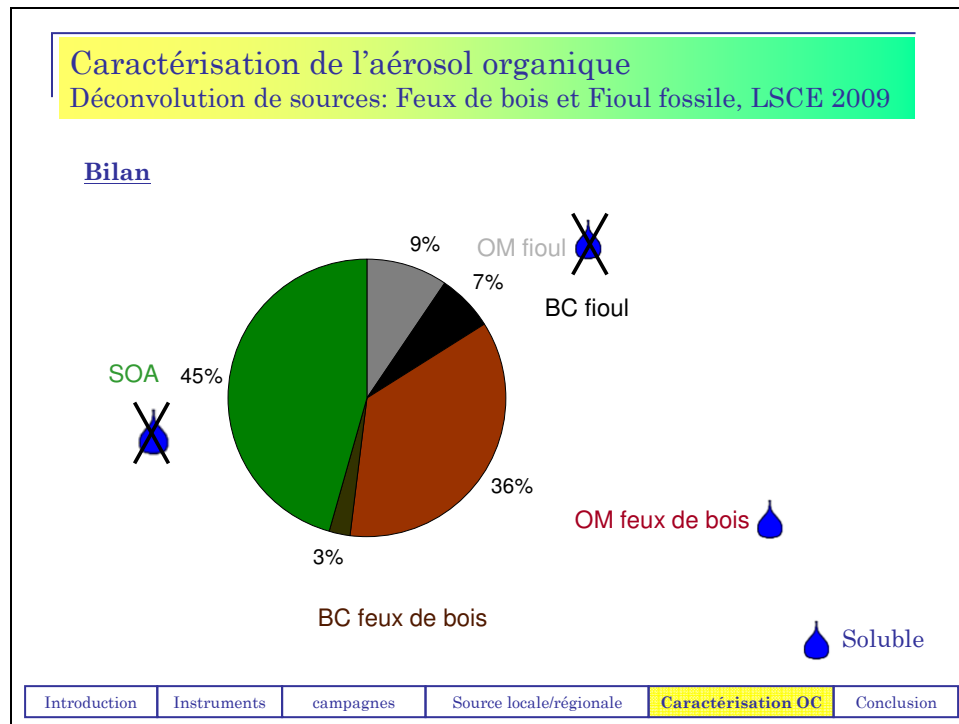
Caractérisation de l'aérosol organique

Déconvolution de sources: Feux de bois et Fioul fossile , LSCE 2009



WIOM est à 76% non lié à des combustions
(probablement aérosol organique secondaire)

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------



Conclusion	& Perspectives
<p>1. Parc instrumental bien cerné :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Incertitudes sur les mesures ✓ Facteurs importants ✓ Moyens de les contraindre <p>2. Application sur le terrain montrant le fort potentiel de l'ensemble pour :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Déconvolution de sources ✓ Documenter des transformations rapides 	<p>1. Évolutions techniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Couplage d'autres analyseurs avec le PILS ✓ Couplage avec un concentrateur d'aérosol type VACES ✓ Couplage avec d'autres instruments (mesure des précurseurs gazeux) <p>2. Nouvelles campagnes pour :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Répondre à de nouvelles questions sur les sources (WIOC secondaire par ex) ✓ Mieux comprendre les phénomènes gaz-particule <p>3. Traitement des données élargies :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ modélisation pour la prévision (CHIMERE) ✓ modélisation pour déconvoluer les sources (CMB & PMF)

Introduction	Instruments	campagnes	Source locale/régionale	Caractérisation OC	Conclusion
--------------	-------------	-----------	-------------------------	--------------------	------------

-Annexe 3 : Mon parcours avant la thèse-

Formation :

- 1997-1998 Classe préparatoire aux écoles d'Ingénieur de Chimie de la fédération Gay Lussac (59)
- 1999 Première année ENSCMu (68) ; Licence de Chimie-physique, UHA.
- 2000 Deuxième année ENSCMu (68) ; Maîtrise de Chimie-Physique, UHA.
- 2001 **Année d'Alternance**, Société HIsmelt (Rio Tinto) à Kwinana Australie Occidentale
- 2002 **Diplôme d'Ingénieur chimiste**, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse
- 2002 **DEA de Chimie** option surface interface et matériaux, Université de Haute Alsace

Expériences professionnelles :

- 1997 Institut National de la Recherche Agronomique
Analyse d'utilisation de méthodes d'instruments de dosages. Finalisation des protocoles de mesures : Colorimétrie, Chromatographie, Spectroscopie atomique
- 1999 Laboratoire des Matériaux Minéraux (CNRS)
Recherche des conditions de synthèse conduisant à de nouveaux matériaux poreux type Gallophosphates.
- 2000-2001 HIsmelt (Australie occidentale)
INGÉNIEUR PROCESS chargé de la création, du développement, de l'optimisation et de la validation de modèles informatiques (ASPEN+, Excel) des unités opérationnelles (distillation cryogénique de l'air, transport pneumatique de solides, circuits de production d'électricité, chimie des eaux et du réacteur...) d'un nouveau procédé de fabrication de fonte et d'acier, pour dimensionnement de la première unité de production.
- 2002 Laboratoire des Matériaux Minéraux (CNRS)
DEA : Valorisation des cendres volantes des centrales thermiques d'EDF, par transformation en zéolithes. Optimisation des conditions de synthèses, suivi des expériences par les méthodes de diffraction des rayons X et fluorescence X. (Brevet FR2843744)
- 2003-2004 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux de l'Ecole Centrale Paris
CHERCHEUR chargé, pour la société VEOLIA, de l'étude de faisabilité d'un procédé de récupération du Fer par extraction liquide-liquide à partir d'un effluent fortement acide. Techniques : absorption et émission atomique (aqueuse et organique), titrimétrie
- 2004-2006 LSCE & IPEV (Institut Polaire Français)
Volontariat Civil à l'Aide Technique (île d'Amsterdam, Terres Australes et Antarctiques Françaises). Responsable sur site de programmes de mesures atmosphériques nationaux / internationaux (WMO, NASA) au sein d'une mission scientifique d'une vingtaine de personnes. Techniques : Chromatographie gazeuse (CO, CO₂ DMS), Impacteurs, Photomètre, Aethalomètre

Contact : odargougues@hotmail.fr

RÉSUMÉ :

L'augmentation continue de la population urbaine s'accompagne d'une augmentation de la taille des villes et de l'apparition de mégapoles, particulièrement en Asie du sud-est. Ces agglomérations sont des sources intenses de pollution et en particulier de particules atmosphériques. Pour en étudier les différents impacts (sur le climat, l'environnement ou la santé) il est important de documenter les sources et les transformations rapides des polluants, ce que permettent les mesures en temps quasi-réel de leur composition chimique. C'est dans ce cadre que ce travail de thèse se propose de développer et qualifier un parc instrumental de terrain capable de documenter la chimie de l'aérosol sur des pas de temps court (au moins horaires). Cet ensemble permet la mesure des ions majeurs par technique PILS (Particle-Into-Liquid-Sampler), de la fraction carbonée (EC-OC) par technique thermo-optique (EC-OC Sunset Field Analyzer) et celle de la fraction organique hydrosoluble également par technique PILS. La masse totale de l'aérosol est obtenue sans artefact avec un TEOM-FDMS. L'optimisation et la qualification des instruments sont abordées, et le potentiel du parc (à différents stades de son développement) est évalué à partir de résultats obtenus pour les mégapoles contrastées Paris (Mai-Juin 2007) et Pékin (Août 2007). Cet ensemble instrumental permet de reconstruire la masse ($PM_{2.5}$) et les propriétés optiques des aérosols sur des pas de temps horaires, d'aider à l'identification et à la déconvolution des sources d'aérosols (sources locales/régionales ou primaires/secondaires) ainsi que d'affiner la connaissance de l'aérosol organique à travers sa fraction insoluble/soluble.

SUMMARY :

The continuous population growth in urban area is accompanied by an increasing number of megacities especially in South East Asia. These urban regions form intense pollution spots with a particular concern for atmospheric particles. To evaluate their impact on climate, environment or human health, studies to document main sources and fast transformations of pollutants are mandatory. This may be obtained by quasi real time measurements of chemical composition. In this context, the present work shows the development and the qualification of a field instrumental package that has been built to retrieve aerosol chemistry on short duration scales. The package is composed of a PILS-IC (Particle-Into-Liquid-Sampler) for ion measurement, a thermo-optical analyser for EC and OC (EC-OC Sunset Field Analyzer), a PILS-TOC for water soluble OC measurements and a TEOM-FDMS for artefact free mass measurement. Optimisation and qualification of the instrument package are presented, followed by an evaluation of its potential using results of two field campaigns Paris (June 2007) and Beijing (August 2007) conducted at two different stages of its development. This package now allows $PM_{2.5}$ mass and optical reconstructions on one-hour basis and provides data able to help for source identification (local vs regional, primary vs secondary) and a better understanding of organic aerosol properties (water solubility).